АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ

ИЗБРАННЫЕ СОЧИНЕНИЯ

т. II

под редакцией

акад. А. Н. БАХА, проф. Б. Н. ВЫРОДАЕВА,
поч. акад. И. А. КАБЛУКОВА,
акад. Н. С. КУРНАКОВА, проф. В. Е. ТИЩЕНКО

19 34

ОНТИ — ГОСХИМТЕХИЗДАТ
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ



Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ
27 января 1834—20 января 1907

X—11,5,4

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР

Непременный секретарь академик *В. Волгин*

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Собрано и обработано
проф. В. Я. Курбатовым

ОГЛАВЛЕНИЕ

		Стр.
I.	Фотовоспроизведение отдельного листка, разосланного Д. И. Менделеевым в феврале 1869 г. многим химикам	1
Ia.	Выписка из протокола заседания Русского Химического Общества от 6 марта 1869 г.	2
II.	Соотношение свойств с атомным весом элементов	3
IIa.	О соотношении свойств с атомным весом элементов	17
III.	Выписка из протокола второго заседания отделения химии от 23 августа 1869 г.	19
IV.	Об атомном весе простых тел (сообщение, сделанное на заседании съезда 23 августа 1869 г.)	20
V.	Выписка из протокола заседания Русского Химического Общества от 2 октября 1869 г.	30
Va.	О количестве кислорода в соляных окислах и об атомности элементов	31
VI.	Из лаборатории С.-Петербургского университета—О законе теплоемкости и о сложности угольной частицы	38
VII.	Выписка из протокола заседания Русского Химического Общества от 5 марта 1870 г.	52
VIIa.	Выписка из протокола заседания Русского Химического Общества от 3 декабря 1870 г.	53
VIII.	Выписки из 1-го издания Основ Химии	54
	Часть I (т. I) Предисловие	55
	Часть II (т. II), глава II — „Калий и потасий и другие щелочные металлы“	56
	Глава IV — „Щелочноземельные металлы и их соединения“	62
	Глава V — „Цинк и кадмий“ (индий, цериты и гадолиниты)	63
	Глава VI — „Медь и серебро“	67
	Глава VIII - „Аналоги железа: кобальт, никкель, марганец, хром и (уран)“	69
	Глава IX — „Сера и соединения ее с металлами“	74
	Глава XII — „Аналоги серы: селен и теллур, молибден и вольфрам“	79
	Глава XIII — „Фосфор“	84
	Глава XIV — „Аналоги фосфора: мышьяк и сурьма, ванадий, ниобий и тантал“	86
	Глава XV — „Бор“	90
	Глава XVII — „Кремний или силиций“	93
	Глава XVIII — „Олово, титан, циркон и торий“	99
	Глава XIX — „Платина и ее спутники: палладий, родий, рутений, иридий и осмий“	103
	Глава XX — „Двойные соли и аммиачные соединения платины и ее аналогов“	112
	Глава XXI — „Золото“	123
	Глава XXII — „Ртуть“	124
	Глава XXIII — „Таллий, свинец и висмут“	127
	Заключение	131
IX.	О положении церия в системе элементов	135
X.	Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов	139

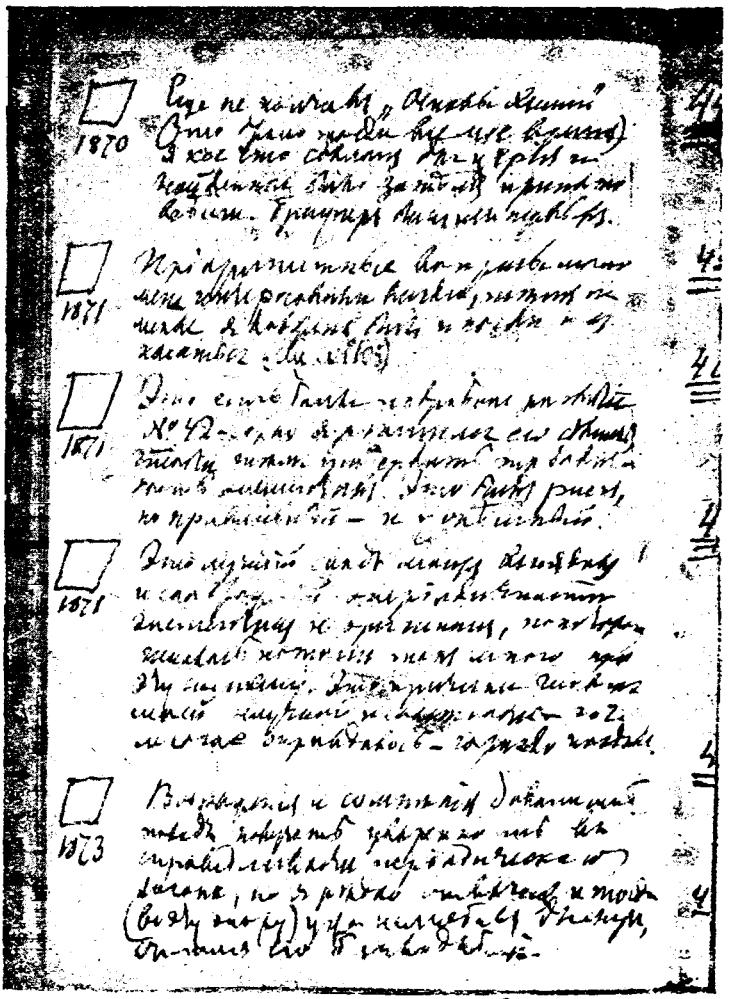
		Стр.
XI.	Периодическая законность химических элементов	164
XII.	Заметка о перекисях	216
XIII.	Выписка из протокола заседания Русского Химического Общества от 2 декабря 1871 г.	219
XIV.	К вопросу о системе элементов	220
XV.	Выписка из протокола заседания Физического Общества от 12 октября 1872 г.	224
XVI.	Выписки из 2-го издания Основ Химии	227
	Глава VI — „Медь и серебро“	227
	Глава VIII — „Аналоги железа“	228
	Глава XII — „Аналоги серы и хрома“	228
	Глава XVI — „Алюминий или глиний, индий“	231
	Глава XVIII — „Олово, титан, циркон, торий, цериты и гадолиниты“	233
	Глава XIX — Платина и ее спутники: палладий, родий, рутений, иридий и осмий	238
XVII.	Оприменимости периодического закона к церитовым металлам	239
XVIIa.	О применимости периодического закона к церитовым металлам	248
XVIIб.	Выписка из протокола заседания Русского Химического Общества от 1 марта 1873 г.	249
XVIII.	Выписка из протокола заседания Русского Химического Общества от 6 ноября 1875 г.	250
XVIIIa.	Выписка из протокола заседания Русского Физического Общества от 4 ноября 1875 г.	251
XVIIIб.	Заметки по поводу открытия галлия	252
XIX.	Выписки из 3-го издания Основ Химии	257
	Предисловие	258
	Глава XXVII.—«Сходство элементов и их система»	259
	Глава XXXI.—«Галлий. индий, таллий, церитовые и гадолинитовые металлы»	276
XX.	Периодический закон химических элементов	278
XXI.	К истории периодического закона	282
XXII.	Выписка из протокола заседания Отделения химии Р. Ф.-Химического Общества от 8 октября 1881 г.	290
XXIII.	Выписки из 4-го издания Основ Химии	295
	Глава XXVII—«Сходство элементов и их система»	298
	Глава XXXI—«Галлий, индий, таллий, церитовые и гадолинитовые металлы»	301
XXIV.	Выписка из протокола заседания Отделения химии Р. Ф.-Химического Общества от 9 января 1886 г.	311
XXV.	Выписка из 5-го издания Основ Химии	314
	Глава XIII—«Калий, рубидий, цезий и литий. Спектральные исследования»	315
	Глава XV—«Сходство элементов и периодический закон»	316
	Глава XVII—«Бор, алюминий и сходные с ними металлы III группы»	337
	Глава XVIII—„Кремний и другие элементы IV группы“	338
	Глава XXII—„Железо, кобальт и никкель“	340
	Глава XXIV—„Медь, серебро и золото	341
XXVI.	Выписки из книги „Два лондонских чтения“	342
XXVII.	Вещество	367
XXVIII.	Вес атомов или паи или веса элементов	385
XXIX.	Выписки из 6-го издания Основ Химии	395
	Глава XV—„ Сходство элементов и периодический закон“	395
	Аргон, новая составная часть воздуха	401
XXX.	Выписка из протокола заседания Отделения химии Р. Ф.-Химического Общества от 2 марта 1895 г.	405
XXXa.	Выписки из протокола заседания Отделения химии Р. Ф.-Химического Общества от 2 ноября 1895 г.	408

		Стр.
XXXI.	Периодическая законность химических элементов	409
XXXII	Золото из серебра	434
XXXIII.	Выписки из 7-го издания Основ химии	446
	Предисловие	446
	Глава IV—„Озон и перекись водорода. Закон Дальтона“	448
	Глава V—„Азот и воздух“	450
	Глава XV—„Сходство элементов и периодический закон“	452
	Глава XXI—„Хром, молибден, вольфрам, уран и марганец“	460
XXXIV.	Попытка химического понимания мирового эфира	463
XXXV.	Выписки из 8-го издания Основ Химии	501
	Предисловие	502
	Дополнение к главе XV—„Сходство элементов и периодический закон“	502

Записки

1868/71

Писать начинал, когда [illegible]
Воспоминания писать [illegible]
Писать [illegible] [illegible]
[illegible] [illegible]
[illegible] [illegible]
[



ЗАМЕТКИ



$18\frac{68}{71}$

Писать начал, когда стал после Воскресенского читать неорганическую химию в Университете и когда перебрав все книги не нашел, что следует рекомендовать студентам. Писать заставляли многие друзья, например: Флоринский, Бородин. Писавши изучил многое напр.—Mo, W, Ti, Ur, редкие металлы. Начал писать в 1868 г. Вышло всего 4 выпуска и когда (1871) выходил последний — первого уже не было. Так как издавал сам, то получились и средства, а потому эта книга давала мне главный побочный доход новыми изданиями. Тут много самостоятельного в мелочах, а главное — периодичность элементов, найденная именно при обработке „Основы Химии". След издания см. №.



1869

См. 42 и 41

Эти заявления считаю и поныне твердыми основаниями всего учения о периодичности элементов. Это определило мое положение в науке окончательно. См. № 228



1870

Еще не кончив „Основы Химии" (что брало почти все мое время) я кое что сделал для церия и найденное было затем принято всеми. Браунер был из первых.



1871

Приоритетные вопросы лично меня [не?]* интересовали нигде, тем не менее я должен был иногда их касаться (см. № 105)



1871

Это есть более подробное развитие № 42-го, но я решил его сделать, чтобы тем утвердить периодичность элементов. Это был риск, но правильный—и успешный.



1871

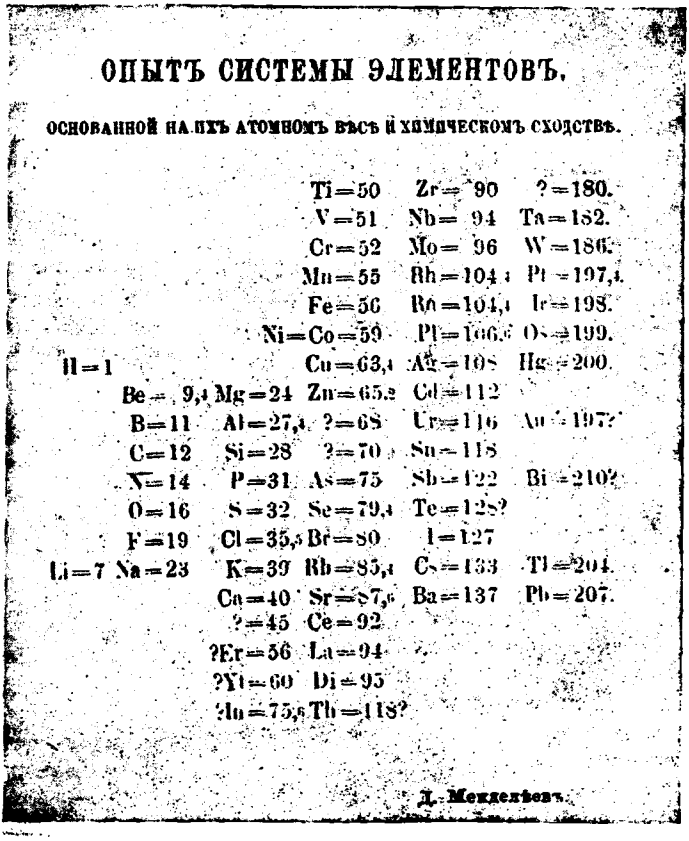
Это лучший свод моих взглядов и соображений о периодичности элементов и оригинал, по которому писалось потом так много про эту систему. Это причины главные моей научной известности—п. ч. многое оправдалось—гораздо позднее.



1873

Возражения и сомнения давали мне повод получать уверенность в справедливости периодического закона, но я редко отвечал и тогда (в эту эпоху) уже не любив диспут, считая его бесплодным.

* [Очевидно в оригинале пропущено „не"]



ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ,

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

		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	Pl=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	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	I=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=75,6	Th=118?		

Д. Менделѣевъ.

Фотовоспроизведение отдельного листка, разосланного Д. И. Менделеевым в феврале 1869 г. многим химикам.

Журнал Русского Химического Общества, т. I, вып. 2 и 3, 1869 г. Стр. 35.

Ia

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Русского Химического Общества

6 марта 1869 г.

Н. Меншуткин сообщает от имени Д. Менделеева опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве. За отсутствием Д. Менделеева обсуждение этого сообщения отложено до следующего заседания.

Журнал Русского Химического Общества, том I, вып. 2 и 3, 1869 г. Стр. 60—77.

II

СООТНОШЕНИЕ СВОЙСТВ С АТОМНЫМ ВЕСОМ ЭЛЕМЕНТОВ

Систематическое распределение элементов подвергалось в истории нашей науки многим разнообразным превратностям. 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 известным, что один элемент, как напр. 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, напр., 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 противуположность 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 водоро-

дом 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, 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 сродству. 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 сродству или по электрическому порядку, невольно упускают из виду 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, повидимому, 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 не применимы или мало применимы к соединениям других элементов, так напр. азот образует уже многие нечетнопайные соединения, так же как и ртуть. 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 строгого понятия об их атомности. Для алюминия вовсе не известно соединений, заключающих один 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 двуатомные. Свинец по его металлоорганическим соединениям оказывается элементом четырехатомным, тогда как его минеральные соединения заставляют считать его двуатомным; иод в некотором смысле есть элемент трехатомный, фосфор 3—5-атомен. При определении атомности элемента приходится делать вывод об

ней на основании частичного состава произвольно избранных соединений. Если избрать напр. для меди двухлористую 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 избирать 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 одного атома водорода с одним 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. Марганцовокалиевая соль, аналогическая с хлорнокалиевою солью, до того может влиять на решение вопроса об атомности, что или марганец окажется элементом одноатомным, как хлор, или хлор надо будет счесть элементом 2, 4 или 6-атомным, как марганец.

Если принять, что кислородные соединения не могут служить руководящим принципом для определения атомности элементов, потому что кислород, по понятиям этого учения, может присоединяться 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 четырех паев кислорода (напр. хлорные соли, $MClO^4$, сернокислые соли, M^2SO^4, фосфорнокислые соли, M^3PO^4, соли мышьяковые, молибденовые, вольфрамовые, хромовые, марганцовые 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 напр. в кислородных соединениях Cl, Mn 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 атомов будет представлять более редкое явление, подобное случаям гемиэдрии. 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 двуатомным, медь и ртуть могут быть двуатомными и одноатомными; если фосфор может быть пяти-, трех-, двуатомным, то отчего же не допустить, что и 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 преставится и никакой твердости в суждениях.

Таким образом в настоящее время нет ни одного общего принципа, выдерживающего критики, могущего служить опорою 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, напр., неоднократно проводилась параллель между литием, калием и натрием, с одной стороны, кальцием, стронцием и барием, хлором, иодом и бромом с другой стороны; — кислородом, серой, селеном и теллуром, азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой. Кремерс даже стремился, и с большим успехом в некоторых случаях, открыть отношение между членами этих групп; так напр. 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, вызывало сомнение в том, что наши сведения об элементарных телах весьма ограничены, и попытка их системы преждевременна, пока не появится гипотетическое основание, могущее послужить опорой для строгой системы. Исследования о кратности атомных весов служили не раз, в особенности для Дюма, Петтенкофера, Соколова и других, поводом к указанию численных отношений между атомными весами элементов, составляющих одну группу, но,

сколько мне известно, не послужили для систематического распределения всех известных элементов. Мне известна только одна попытка Ленссена (Анналы Либиха, 1857 г., том 103 и 104) удовлетворить этому естественному требованию. Но его система триад простых тел страдает некоторою шаткостью, потому что в основании ее не лежит прочного начала. Ленссен старается опереться в триадном разделении 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 напр. 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, никкель и медь; бериллий, циркон и уран едва ли могут быть поставлены в одни группы, 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 замкнутою и законченною.

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 наблюденных числах, конечно, будет уже в том отношении заслуживать предпочтения перед другими системами, неимеющими 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 напр. оптические и даже электрические или магнитные, конечно не могут послужить 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 не известна для большинства их, но и подвергается изменениям, со-

вершенно 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, напр. 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 соединения 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 теплоемкость в свободном состоянии уже определена, не настоит 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 величины 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 = 35,3
K = 39;	Cd = 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 как N, P, V, Sb и т. д. Родилось тотчас пред-

положение: не выражаются ли свойства элементов в их атомном весе, нельзя ли на нем основать систему? Далее приведен опыт такой системы.

В предлагаемой системе основою 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 6 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 причине, что для элементов, паи которых с точностью определены, не существует настоящей гомологической разности. Хотя паи натрия и калия, фтора и хлора, кислорода и серы, углерода и кремния различаются на 16, но паи 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 сопоставлениях 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. [1] В первом же сопо-

[1] 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^3N = = 17, H^4C = 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 напр. водород соединился с натрием, хоть пай с паем, то тогда получился бы водородистый натрий, которого частица весила бы 24, что представляет как бы

ставлении мы имеем 7 столбцов (может быть наиболее естественных), из которых Li и F одноатомны и представляют наибольшее удаление по электрохимическому порядку, Be и O, следующие за ними, двуатомны, за ними следуют B и N — трехатомные, а в средине помещается четырехатомный C. 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 в разрез с общим направлением естествознания и что до сих пор не существовало его доказательства, хотя уже и были намеки на него. Отныне, мне кажется, приобретается еще новый интерес в определении атомных весов, в открытии новых простых тел и в отыскании новых между ними аналогий.

Привожу засим 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 неокончательна, [1] но в ней, мне кажется, уже

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.

[1] Может быть, прилагаемую таблицу было бы рациональнее расположить так:

вверху . .	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl
	—	—	—	Ba	Sr	Pb
потом . . .	—	—	Cr	Mo	—	—
	—	—	V	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 средина 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 serier) стоят по краям, вверху и внизу. Притом в крайних рядах

Li	Na	K	Rb	Cs
F	Cl	Br	J	

не существует надлежащего соответствия разностей:

Li = 7		Na = 23		K = 39		Rb = 85	
	12		12,5		41		42
F = 19		Cl = 35,5		Br = 80		J = 127	

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:

			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	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 = 75,6	Th = 118?			

Убедясь предыдущею таблицею в том, что атомный вес элементов может служить опорою их системы, я первоначально расположил элементы в непрерывном порядке по величине атомного веса и тотчас

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	190	127	160	190	220

При этом ряд Cr, Mn, Fe, Ni, Co должен составить переход (паи 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, Pb, Os, Ir, Hg? от 8-го к 9-му. Система получится спиральная. В этой системе сходство преимущественно заметно в числах рядов через один, напр. во 2-й строке Be, Ca, Sr, Ba, Pb, также как Mg, Zn, Cd. Разность паев здесь почти одинакова для каждого вертикального и горизонтального ряда. Если в этой системе разделить

заметил, что существуют некоторые перерывы в ряду таким образом поставленных элементов. Так напр., 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 напр. 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 хлорокись 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 бы были 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 принадлежит кислород и сера, может быть нужно поместить хром; тогда хром будет относиться к сере и теллуру 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 хроме с серою.

члены наиболее сходственные, то получится система такого рода. Вверху будут:

Li	K	Rb	Cs
Be	Ca	Sr	Ba

В средине 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 изменяют существа системы. Все, что выражается в этих системах, проглядывает и в той, которую я выставляю как опыт подобных систем.

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 сурьмою. В группе магния, цинка и кадмия, в этом столбце надо бы, кажется, поместить индий (In = 75,6?), если только он принадлежит к этому ряду (он труднее летуч, чем Zn и Cd). 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 аналоги, 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 6 столбцов (или 8, 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 современем открыты. [1]

Должно заметить при этом, что все элементы, значительно распространенные в природе, имеют вес пая 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 до тех из элементов, которые мало изучены и которых вес атома едва ли верно установлен. Таковы напр.: иттрий, торий и индий.

Должно заметить сверх того, что верхние члены четвертого столбца (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) представляют переход к нижним членам того столбца, в котором находятся Ca, K, Cl и т. п., так кобальт и никкель, 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 столбца элементов, представляющих сходство во многих отношениях, а именно столбец, заключающий кобальт, никкель, хром, марганец и железо; другой столбец — церий, лантан и дидимий, палладий, родий, рутений; наконец третий столбец, заключающий платину, иридий и осмий.

---

[1] Литий можно бы поместить выше бериллия, а магний ниже натрия.

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 соединений 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 не достает соответственных членов; в особенности явствует это напр. для ряда кальция: в ряду кальция не достает 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, напр., параффин, 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 выставляющиеся в первых столбцах, в последнем столбце, образованном 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 таблицею. Так C, B, Si, Al сопоставляются вместе, как Ba, Pb, Tl 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 отнести место в ряду бора и алюминия, и действительно между этими элементами оказывается не мало сходственного. Так напр. от окиси урана, как от борной кислоты, буреет куркума; состав буры $Na^2B^4O^7$ аналогичен с составом уранового соединения $K^2U^4O^7$. 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 не лишним 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 однообразно увеличивающиеся (подобно K, Rb, Cs). Однообразие такого увеличения в разных группах укрывалось от предшествовавших наблюдений, [1] п. ч. они при своих сличениях не воспользовались выводами Жерара, Реньо, Канницаро и др., установившими истинную величину атомного веса элементов.

---

[1] 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 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 года. Д. М.

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 потому 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 открытие еще многих *неизвестных* простых тел, напр. сходных с Al и Si элементов с паем 65—75.

7. Величина атомного веса элемента иногда может быть исправлена, зная его аналогии. Так, пай Te 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 дозволит мне время, обращусь к сравнительному изучению лития, бериллия и бора.

[Только что приведенная основная статья Д. И. Менделеева была реферирована за границей во второй половине 1869 г. в след. журналах:

1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1869, II, стр. 553;

2) Journal für Praktische Chemie, 1869, IV, стр. 251—252;

3) Zeitschrift für Chemie, 1869, Neue Folge, IV, стр. 25.

Перевод последнего наиболее полного реферата в виду подписи Менделеева и исторической важности дальше приводится (11а). *В. К.*]

Zeitschrift für Chemie 1869. Jahrg. XII·
Neue Folge. Band V; 405—406.

IIa

О СООТНОШЕНИИ СВОЙСТВ С АТОМНЫМ ВЕСОМ ЭЛЕМЕНТОВ

Если расположить элементы по возрастанию атомного веса в вертикальные ряды так, чтобы в горизонтальных рядах находились аналогичные элементы, расположенные опять-таки по возрастающему атомному весу, то получим следующее сопоставление, из которого можно вывести некоторые общие положения:

			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		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 = 65			
		?In = 75,6	Th = 118?			

1. Элементы, расположенные по величине атомного веса, показывают ступенчатое [1] изменение свойств.

2. Химически сходственные элементы или имеют близкие атомные веса (Pt, Ir, Os), или же последние равномерно нарастают (K, Rb, Cs).

3. Расположение по атомным весам отвечает *валентности* элемента и до известной степени различию их химического характера, напр. Li, Be, B, C, N, O, F

4. Распространеннейшие в природе элементы имеют *малые* атомные веса, и все эти элементы характеризуются резкой особенностью своих свойств. Их считают поэтому *типическими* элементами и соот-

[1] [В другой статье Менделеев указал, что в русском оригинале у него значилось не «ступенчатое», а «периодическое». *В. К.*].

ветствии с этим легчайшим элемент H избирается как типический масштаб.

5. *Величина* атомного веса определяет свойства элемента, поэтому при изучении соединений надо обращать внимание не только на число и свойства элементов и их взаимодействие, но и на *атомный вес* элементов. Вследствие этого при некоторой аналогии замечаются резкие различия у соединений S, Te, Cl и J.

6. Можно предсказать открытие многих *новых* элементов, например, аналогов Si и Al с атомными весами 65 и 75.

7. Некоторые атомные веса повидимому должны будут быть исправлены, напр. Te должен иметь атомный вес не 128, но 123—126.

8. Из приведенной таблицы следуют новые аналогии между элементами. Напр. Ur (?)[1], представляется как аналог Bo и Al, что, как известно, давно уже подтверждено экспериментально. (Ж. Русского Химического Общества 1, стр. 60).

---

[1] [В статье значится Bo (?). Ясно, что в оригинале Д. И. было Ur. *В. К.*].

Труды Второго съезда русских естествоиспытателей в Москве, т. I, 1870 г.

III

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

второго заседания отделения химии

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, B, C, 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 Праута 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.

Труды Второго съезда русских естествоиспытателей в Москве, т. I, 1869 г. Стр. 62 — 71.

IV

ОБ АТОМНОМ ВЕСЕ ПРОСТЫХ ТЕЛ

Сообщение, сделанное на заседании съезда

23 августа 1869 г.

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 главные 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, как это видно из прилагаемого примера:

Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12
Na = 23	Mg = 24	Al = 27,4	Si = 28
K = 39	Ca = 40	—	—
Cu = 63,4	Zn = 65,2	—	—
Rb = 85,4	Sr = 87,6	—	—
Ag = 108	Cd = 112	—	Sn = 118
Cs = 133	Ba = 137	—	—

N = 14	O = 16	F = 19
P = 31	S = 32	Cl = 35,5
—	—	—
As = 75	Se = 79,4	Br = 80
—	—	—
Sb = 122	Te = 128?	J = 127
—	—	—

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, 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; их приходится также поместить 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) основываясь на величине атомного веса, такая система выражает наглядно химическое сходство, определяет степени соединения с кислородом;[1] 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 гомологичность, 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 дидимий, пай 92—95; 2) металлы железной группы: хром, марганец, железо, кобальт и никкель, имеющие атомный вес от 51 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 выше приведенной системе совершенно определенное положение 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

[1] Об этом предмете сделано мною после съезда особое сообщение в «Журнале Русского Химического Общества» 1870, № 1.

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 галоидов. 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 хлорнокалиевою солью $KClO^4$. За марганцем следуют железо, кобальт и никкель, 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 ряде 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^2), 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 издаваемом мною сочинении под названием «Основы химии» я прилагаю описываемую систему к элементарному изложению химии и там привожу доказательства сходства в группах, определенных выше названным способом, а потому здесь больше не распространяюсь об этом предмете. Теперь же обращу 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 ceритовыми 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	Pl*	
*Ag	Cd	—	Sn	Sb	Te	J				
Cs	Ba	—	—	—	Ta	W	—	Pt	Ir	Os

Чтобы ясно выяснить ту зависимость, какая 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 = 11,2; 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 барию, 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, произошло 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, потому что его удельный вес = 2,68. Углерод, следующий за бором 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 возрастать объем или уменьшаться, 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 за тем 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, Pl, 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. Особенные 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.

$$\text{Объем } Pt = \frac{197}{21} = 9{,}4; \quad Au = \frac{197}{19{,}3} = 10{,}2;$$

$$Hg = \frac{200}{13{,}6} = 14{,}7; \qquad Tl = \frac{204}{11{,}89} = 17{,}2;$$

$$Pb = \frac{207}{11{,}35} = 18{,}2 \quad \text{и} \quad Bi = \frac{210}{9{,}8} = 21{,}4,$$

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 никкель 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 Pl = 11,7, Ag = 10,5, Cd = 8,6, Sn = 7,3, Sb = 6,7, Te = 6,2, J = 5,0, тогда как в ряду меди замечается явление уже иного рода: сперва удельный вес возрастает, а потому 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 меньше 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 обра-

зом 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 кадмия). 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 одному 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.[1] 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 проще ромбической, но и в первой заключается по крайней мере 6 атомов в частице, как видно по плотности паров серы, наблюденной 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 примерно 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 не мудрено, что мы здесь замечаем отсутствие той стройности, которая свойственна другим разобранным нами рядам. Если мы возьмем крайние члены рассмотренных нами строк, то заметим следующее:

[1] Статья эта помещена уже в «Журнале Русского Химического Общества», 1870, вып. 2.

серебро имеет объем, значительно отличающийся от объема иода; 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 и иода 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: Li = = 11,8; Na = 23,7; K = 44,8; Cu = 7,2; Rb = 56,1; Ag = 10,3... 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 из-

лагаются 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; металлический 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; [1] 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

[1] 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 ангидрита 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 прокаливания очень медленно растворяется в воде, что может зависеть от происходящего при этом молекулярного изменения.

окиси представляют почти такой же объем, как и соединения 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 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 хлорноватокалиевая 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 нисколько не предугадывается и нисколько 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 отношении 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 ученого 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.

Журнал Русского Химического Общества, т. I, вып. 8 и 9, 1869 г. Стр. 213.

V

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Русского Химического Общества

2 октября 1869 г.

Д. Менделеев сообщил, что количество кислорода, могущее заключаться в соляных окислах, определяется порядком элементов по величине их атома, что видно в примере: [1]

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Na_2O	Mg_2O_2	Al_2O_3	Si_2O_4	P_2O_5	S_2O_6	Cl_2O_7
	или		или		или	
	MgO		SiO_2		SO_3	

[1] [В этой заметке у Д. И. значки в формулах помещены внизу. *В. К.*]

Журнал Русского Химического Общества, т. II, в. 1, 1870 г. Стр. 14—21.

Va

О КОЛИЧЕСТВЕ КИСЛОРОДА В СОЛЯНЫХ ОКИСЛАХ И ОБ АТОМНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ

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 двуатомности. В частицу, содержащую напр., два одноатомных элемента (напр., как H, Cl, K), можно вставить любое количество кислорода, на разрывая связи; а потому одноатомный хлор может образовать окислы состава Cl^2O, Cl^2O^2, Cl^2O^3, Cl^2O^5 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. квадрантные 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^4 и R^2O^7. Судя по тому разнообразию окислов, какое образуют некоторые элементы, можно думать, что всякий эле-

мент 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, напр., 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, напр., для калия перекиси KO, KO^2 и недокись K^4O столь непостоянны, что мы не получаем соляных соединений,. соответствующих этим степеням окисления, или они непрочны. Некоторые окислы элементов так малопрочны, что и получить их в отдельности иногда весьма затруднительно; таковы, напр., высшие степени окисления хрома, меди и других. 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 образовать 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 непредельные соединения, соответствующие высшим степеням, составляющим предел для соляных окислов.

Между этими низшими степенями окисления известен ряд квадрантных окислов, отличающихся уже столь большим непостоянством во всех, доныне 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 7 других форм окисления. Итак мы имеем в виду только 7 предельных форм соляных окислов. Эти формы для параллелизма сравнения могут быть выражены так:

$$R^2O;\ R^2O^2;\ R^2O^3;\ R^2O^4;\ R^2O^5;\ R^2O^6;\ R^2O^7.$$

Этому ряду окислов как раз соответствуют те 7 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 нумере этого журнала (1869), выражены принципы той системы, которая лежит в основании приводимого сопоставления.

Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12
Na = 23	Mg = 24	Al = 28,4	Si = 28
K = 39	Ca = 40	—	—
	Zn = 65	—	—
Rb = 85	Sr = 87	—	?Zr = 90
Ag = 108	Cd = 112	—	[1] Sn = 118
Cs = 133	Ba = 137		

N = 14	O = 16	F = 19
P = 31	S = 32	Cl = 35,5
—	—	—
As = 75	Se = 79	Br = 80
—	—	—
Sb = 122	Te = 128	J = 127

Приведенная здесь система элементов [2] 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 2-ом 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 удовлетворяющею 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, который 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 характера, какой свойствен и перекисям щелочных металлов. Элементы 3-го столбца дают соляные окиси 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 4-го столбца (C, Si, Sn)

[1] В первом сообщении я считал уран (Ur = 116) занимающим это место системы; но в настоящее время, по многим соображениям, считаю это не верным, как о том будет сообщено, когда начатые в этом отношении исследования будут окончены.

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

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 обусловливают 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 3-м 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 друг., 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
Na^2O	Mg^2O^2, или MgO	Al^2O^3	Si^2O^4, или SiO^2

P = 31	S = 32	Cl = 35,5
P^2O^5	S^2O^6, или SO^3	Cl^2O^7

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 двуатомными, 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, напр., на образование нашатыря, иодистого фосфония PH^4J, чтобы убедиться в пятиатомности элементов фосфорной группы. Рассматривают эти элементы как трехатомные, основываясь на том, что такие соединения, как нашатырь, не способны перегоняться, а при перегонке разлагаются, подобно соединениям с кристаллизационною водою и т. п. молекулярным присоединениям. Но в таком случае и медь нельзя считать элементом двуатомным, так как ее соединение $CuCl^2$ при накаливании разлагается, образуя хлор и CuCl. Многоатомность галоидов проявляется естественным 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, напр., 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, напр., с кислородом, азотом и другими. 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 проч. — 3, углерод, кремний — 4, а для первых 3-х групп водородных соединений до сих пор неизвестно. По аналогии можно судить, что бор и алюминий могут образовать, как высшие степени соединения с водородом, BH^5 и AlH^5. 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 4-атомностью 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, напр., азот, по отношению к кислороду, пятиатомен, а к водороду—трехатомен; сера в одном смысле двуатомна, 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 сродств, потому что здесь связаны чем-либо (считая хлор одноатомным элементом) 2 атома алюминия, входящие в частицу его хлористого соединения. Если принять Al трехатомным, нельзя допустить, что два пая его Al^2 шестиатомны, если же признать, a priori, Al четырех- или пяти атомным (тогда Al^2 можно признать шестиатомным), то будет понятно 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, напр., Na, Mg, Al, S, P, Si, Cl), тем больше кислорода и тем меньше водорода он может удерживать в своем соединении. [1]

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 постоян-

[1] 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 никкель 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.

ные 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 3-мя паями кислорода, а с другой, — только с 2-мя паями водорода. Углерод по соединениям с O и H 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 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. [1] Химические свойства элементов суть периодические функции атомного их веса.

---

[1] Чтобы выразить это в наиболее резкой, хотя и совершенно гипотетической форме, я приведу следующий пример: натрий одноатомен; оттого он образует соединения Na^2O и NaHO. Пай его равен 23. Магний двуатомен 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 натра 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 образовать известные атомные соединения существует та периодичность зависимости от атомного веса, какая оправдывается и в отношении к изменению многих других свойств элементов, что составляло предмет моего предшествующего сообщения, помещенного в 1-м томе «Химического Журнала».

Журнал Русского Химического Общества т. II, в. 2, 1870 г. Стр. 28—46.

VI

ИЗ ЛАБОРАТОРИИ С.-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

10. О ЗАКОНЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И О СЛОЖНОСТИ УГОЛЬНОЙ ЧАСТИЦЫ

Сведения о теплоемкости химических соединений, оказавшие столь много важных заслуг в применении к химии, в настоящем состоянии предмета представляются наиболее запутанными, чем когда-либо. Атомная теплоемкость газообразных простых тел оказывается равною 3,4; [1] для большинства твердых простых тел она около 6,4, для других она меньше, для сложных тел она подлежит разнообразным изменениям. Это заставило даже таких исследователей, как Реньо и Копп, отрицать общность закона Дюлонга и Пти, который привел однако к совершенно правильным заключениям в суждении об атомном весе, потому что так называемые термические эквиваленты, основанные на определении теплоемкости, оправдались изучением изоморфизма, плотности паров и химических изменений, а потому и применяются в настоящее время всеми химиками. А между тем Копп склонен считать закон Дюлонга совершенно случайным и признает, что атомная теплоемкость элементов весьма разнообразно меняется с их природою. [2] Сверх того должно напомнить, что последователи механической теории тепла, применяя известным образом закон Дюлонга и Пти, выводят нередко совершенно несовместимые с химическими представлениями суждения о числе атомов,

---

[1] Принимая, для величины веса атома H = 1, а для теплоемкости—воду = 1, для газов везде взята теплоемкость при постоянном давлении, отнесенная к единице веса.

[2] Все-таки Копп признает, что атомная теплоемкость большинства простых тел = 6,4, но для S и P он принимает ее = 5,4, для F = 5, для O = 4, для Si = = 3,8, для B = 2,7, для H = 2,3, для C = 1,8, находя эти теплоемкости на основании выставленного им закона: теплоемкость частицы сложного тела равна сумме атомных теплоемкостей простых тел его образующих. Ср. Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmacie 1864, Supplementband III. Приближенность этого закона видна хотя из следующего примера: теплоемкости Ag = 6,05, J = 6,87, AgJ = 14,48, тогда как сумма = 12,92.

заключающихся в сложных телах. [1] В виду таких разноречий, мне казалось весьма полезным рассмотреть вопрос о теплоемкости в применении к современным химическим понятиям и руководствуясь преимущественно понятием о частичном весе, как о количестве вещества, вступающего в химические реакции и определяющего физические свойства тел. Вследствие этого, я старался найти зависимость теплоемкости от частичного, а не от атомного веса, как это делают чаще всего. Попытки этого рода приводят к заключениям, объясняющим применимость закона Дюлонга к большинству простых тел и *причину* тех *отступлений*, которые известны в этом отношении.

Начнем с газов, как веществ наиболее простых в физическом отношении и притом легче других подводимых под представления о частичном весе, потому что для газов и паров частичные веса занимают равные объемы.

Теплоемкость должно представлять в настоящее время, как сумму тех количеств тепла, которые тратятся на нагревание в собственном смысле и на внутреннюю и внешнюю работу, происходящую при нагревании. Частицы газов, отдаленные друг от друга на значительное расстояние, представляют незначительную внутреннюю работу, и потому этою последнею можно пренебречь, по крайней мере в применении к газам, наиболее совершенным, т. е. далеким от температуры кипения, когда желаем получить представление о величине их истинной теплоемкости. Внешняя же работа для газов легко определяется механическою теориею тепла, она $=\frac{\alpha \cdot 10\,330}{425 \cdot d}$, где α есть коэффициент расширения газов 0,00367, а d есть вес одного кубического метра газа или пара в килограммах при 0° и 760 mm. [2]

---

[1] Особенно A. Schmidt, Jahresbericht f. Chemie, 18—23. Hirn, Théorie mécanique de la chaleur (1865), 1—328 (напр., свободный хлор содержит 3 атома, а соединенный с водородом—2). Dupré, Théorie méc. de la chal. 1869. Boedecker, Die gesetzmässigen Beziehungen zw. Zusammensetzung, Dichtigkeit und sp. Wärme der Gase. Göttingen 1867 (в воде признает 4, в аммиаке 5, в хлористом мышьяке 11 атомов). L. Buff, Annalen d. Ch. u. Pharm. Supplem. B. IV.

[2] Приводим элементарное доказательство. Представим цилиндр, под поршнем которого вмещается V куб. метров газа при температуре t°. Если сечение цилиндра равно 1 кв. метру, то поршень будет на высоте V. Представим далее, что поршень оказывает давление, равное n атмосферам. Этот поршень можно представлять состоящим из столба ртути в 0°, высотою в n·0,76 метра. Этот столб, или поршень, будет весить n·10 330 килограммов, п. ч. куб. метр ртути при 0° весит 13 593 килограмма. Возвысим температуру на 1°. Газ расширится до объема

$$V\frac{1+\alpha(t+1)}{1+\alpha t},$$

где α есть коэффициент расширения газов, следовательно поршень поднимается на высоту

$$V\left(\frac{1+\alpha(t+1)}{1+\alpha t}-1\right)$$

или

$$V\frac{\alpha}{1+\alpha t}$$

Так как этот вес равен весу 1 куб. метра водорода (0,0896 кил.), умноженному на половину частичного веса $\frac{P}{2}$ (если P выражено в отношении к водороду, т. е. принимая пай водорода за единицу), то внешняя работа, происходящая при нагревании на 1° одной весовой части газа или пара, равна

$$\frac{\alpha \cdot 10\,330}{425 \cdot 0{,}0896} : \frac{P}{2} = \frac{2{,}04}{P}$$

или проще $\frac{2}{P}$. [1] Поэтому, называя c — наблюдаемую теплоемкость при постоянном давлении и k — истинную теплоемкость, получим:

$$c = k + \frac{2}{P} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

метров, поднимая груз п. 10 330 килогр., а потому произведет внешнюю работу $n \cdot V \cdot 10330 \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha t}$ килограммометров. Так как 425 килограммометров выражают работу, соответствующую одной единице тепла, то на внешнюю работу потратится

$$n \cdot V \cdot \frac{10\,330}{425} \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha t}$$

единиц тепла. Если куб. метр газа весит при 0° и давлении 1 атмосферы d, то при t° и при n атмосферах давления V куб. метров газа весят

$$\frac{V \cdot d \cdot n}{1+\alpha t},$$

а потому при нагревании на 1° одной весовой части газа на внешнюю работу израсходуется:

$$\frac{n \cdot V \cdot \frac{10\,330}{425} \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha t}}{\frac{V \cdot d \cdot n}{1+\alpha t}}$$

единиц тепла или

$$\frac{10\,330 \cdot \alpha}{425 \cdot d}.$$

Таким образом, для газов, следующих законам Мариотта и Гейлюссака, внешняя работа, производимая одною весовою частью газа, не зависит ни от температуры, ни от давления.

[1] Величина внешней работы определяется из столь многих данных: коэффициента расширения газов, веса одного куб. метра ртути, механического эквивалента тепла, веса одного куб. метра водорода и при столь многих допущениях (постоянство α, строгость Мариоттова закона, точность закона Жерара), что несомненно в ее определении существует некоторая погрешность, допуская которую и можно заменить для простоты выражения число $\frac{2{,}04}{P}$ числом $\frac{2}{P}$. Это тем более справедливо, что, приняв для α величину 0,00367, а для механического эквивалента теплоты величину 425, мы уже получим число весьма близкое к $\frac{2}{P}$. Допуская последнее, мы имели в виду ту простоту, какую получают при этом все формулы. Точных выражений здесь ждать и невозможно, потому что вероятно существует и некоторая внутренняя работа и α не для всех одинаково и т. д.

Вычисляя таким образом для известных простых тел (H, N, O) истинную теплоемкость k, по наблюденному Реньо c, получим числа, которые при помножении на вес атома дают постоянное произведение 2,4. Так как вес атома равен весу частицы, деленному на число атомов n, заключающихся в частице, то должно допустить, что

$$\frac{P \cdot k}{n} = 2{,}4 \quad \text{II}$$

Помножая обе части выше написанного уравнения I на $\frac{P}{n}$ и подставляя выражение II получим

$$\frac{P \cdot c}{n} = 2{,}4 + \frac{2}{n} \quad \text{III}$$

или

$$P \cdot c = n \cdot 2{,}4 + 2.$$

Это уравнение применимо и к простым, и к сложным телам в газообразном и парообразном состоянии; оно указывает, что частное $\frac{Pc}{n}$, которое мы будем называть атомною теплоемкостью, тем более приближается к постоянной величине 2,4, чем больше в частице данного сложного тела атомов простых тел, т. е. чем больше n. Это подтверждает приведенная ниже таблица, оправдывающая правильность тех суждений, которые лежат в основании предыдущей формулы, и показывающая, что для тел, близких к температуре кипения, нельзя вполне пренебречь, как для постоянных газов, внутреннею работою. Оттого для этих последних нет столь большого согласия вычисляемой и наблюдаемой теплоемкости, какое существует для постоянных газов, для них P·c более или менее, чем n·2,4+2. Формула, предлагаемая мною, представляет гораздо большую простоту, чем те формулы, которые дают для вычисления теплоемкости газов Буфф, Клаузиус, Науман [1] и другие, тем более что она относится непосредственно к наблюдаемой величине теплоемкости для равных весов, а не к теплоемкости равных объемов, как это делают названные исследователи. Их формулы притом не дают большего приближения, чем та, которая здесь предложена, и выведены они на основании большего, чем здесь, числа допущений.

Относительно последнего столбца этой таблицы [2] должно заметить: 1) что величина 2,4 (истинная атомная теплоемкость) не определена с точностью и вероятно более истинной величины; 2) что внутреннею работою для большинства газов пренебречь нельзя, почему и выходит значительное разноречие в некоторых числах двух последних столбцов; 3) что наибольшая положительная разность чисел двух последних столбцов существует для тел, обладающих большим весом частицы, а наибольшая отрицательная разность замечается для тех сложных тел, которых вес частицы, сообразно с числом ато-

[1] H. Buff, Annalen d. Chemie und Pharmacie 1860, CXV, 301, 1861, CXVIII, 120, Clausius, ibid. CXVIII, 106, A. Naumann, ibid. 1867, CXLII, 427.

[2] См. табл. стр. 42. *В. К.*

мов, не велик, а потому, при равном числе атомов, для тел, имеющих больший вес частицы, получается и большая атомная теплоемкость, что мы замечаем и для твердых тел. Это одна из тех причин, которые заставили меня перенести часть соображений, приложенных к газам, на твердые тела.

Формула газа или пара	Вес част. P	Число атом. n	Теплоемк. по Реньо c	Атомн. теплоемк. по наблюдению $\frac{Pc}{n}$	Атомн. тепл., вычисленн. по III
H^2	2	2	5,405	3,41	3,4
O^2	32	2	0,218	3,49	3,4
N^2	28	2	0,244	3,42	3,4
CO	28	2	0,248	3,47	3,4
HCl	36,5	2	0,184	3,35	3,4
NO	30	2	0,231	3,46	3,4
Cl^2	71	2	0,121	4,29	3,4
Br^2	160	2	0,055	4,40	3,4
N^2O	44	3	0,224	3,28	3,1
H^2O	18	3	0,475	2,85	3,1
CO^2	44	3	0,216	3,24	3,1
SO^2	64	3	0,155	3,31	3,1
CS^2	76	3	0,157	3,98	3,1
NH^3	17	4	0,508	2,16	2,9
PCl^3	137,5	4	0,135	4,64	2,9
CH^4	16	5	0,593	1,90	2,8
$CHCl^3$	119,5	5	0,157	3,75	2,8
C^2H^4	28	6	0,369	1,72	2,7
C^2H^5Cl	64,5	8	0,274	2,21	2,6
$SiCl^4$	170	5	0,133	4,55	2,8
C^2H^6O	46	9	0,451	2,31	2,6
$C^4H^{10}O$	74	15	0,481	2,36	2,5
C^3H^6O	58	10	0,412	2,39	2,6
C^6H^6	78	12	0,375	2,44	2,6

Для жидких тел теплоемкости столь быстро [1] изменяются с температурой, что нет возможности найти какую-либо законность в их изменении с переменою состава; для твердых же тел существует, повидимому, законность, совершенно сходная с тою, которая управляет теплоемкостью газообразных тел, хотя в первых весьма велика внутренняя работа, тогда как в последних она весьма мала. Изменение внутренней работы с составом, повидимому, находится в такой же зависимости, в какой внешняя работа зависит от состава и числа атомов. Но внутренняя работа, как можно судить и a priori, зависит в более значительной мере, чем внешняя, кроме числа атомов, 1) от их веса и 2) от расстояния или объема,[2] а потому для твердых тел нельзя

[1] Так, напр., для спирта при 20° = 0,505, при 80° = 0,769. Такая быстрая изменчивость дает возможность применить жидкости для отыскания закона изменения теплоемкости согласно с изменением объема. Здесь однако не существует простоты, конечно потому, что часть тепла (внутренней работы) при нагревании идет и для изменения состояния атомов в частице, иначе не совершалось бы явлений разложения при нагревании, особенно явлений диссоциации.

[2] Это справедливо уже и потому, что для одного и того же вещества теплоемкость меняется с нагреванием.

ждать такого простого и общего выражения для атомной теплоемкости, какое существует для газообразных тел.

Чтобы получить представление о внутренней работе, происходящей при нагревании твердых тел, и чтобы видеть зависимость ее от числа, веса и расстояния атомов, примем, что количество тепла, потраченное собственно для нагревания, в твердых телах то же самое, как и в газообразных. Тогда разность между атомною теплоемкостью и 2,4 покажет величину внутренней работы, происходящей при нагревании атомного количества вещества. Нижеприведенная таблица показывает с ясностью зависимость внутренней работы как от числа атомов, так и от их веса и расстояния. В этой таблице первый столбец содержит частичную формулу и вес, ей соответствующий; во втором столбце обозначена теплоемкость [1] s, преимущественно по определениям Реньо (R) и Коппа (K), в третьем столбце обозначено произведение двух последних величин, т. е. частичная теплоемкость P·s; в четвертом означено число n атомов в частице, в пятом d удельный вес, [2] в шестом объем частицы P:d, в седьмом поставлены числа, выражающие атомную теплоемкость P·s:n.

Твердые тела	P	s	Ps	n	d	$\frac{P}{d}$	$\frac{Ps}{n}$
MgO =	40	0,2439 R	9,8	2	3,64	11,0	4,6
LiCl =	42,5	0,2821 R	12,0	2	2,0	21,2	6,0
NaCl =	58,5	0,2140 R	12,5	2	2,1	27,2	6,2
KCl =	74,6	0,1730 R	12,9	2	2,0	37,3	6,4
CuO =	79,4	0,142 R	11,3	2	6,2	12,8	5,6
ZnO =	81,2	0,1248 R	10,1	2	5,6	14,5	5,0
ZnS =	97,2	0,1230 R	12,0	2	4,0	24,3	6,0
CuCl =	98,9	0,1383 R	13,7	2	3,5	28,0	6,8
KBr =	119,1	0,1132 R	13,5	2	2,7	44,5	6,7
AgCl =	143,5	0,0911 R	13,1	2	5,4	26,3	6,5
KJ =	166,1	0,0819 R	13,6	2	3,06	54,3	6,8
HgO =	216	0,0518 R	11,2	2	11,1	18,4	5,6
PbO =	223	0,0512 R	11,4	2	9,3	24,0	5,7
HgS =	232	0,0512 K	11,9	2	8,1	28,5	5,9
AgJ =	235	0,0616 R	14,5	2	5,3	43,8	7,2
HgCl =	235,5	0,0521 R	12,3	2	7,0	33,6	6,1
[3] PbS =	239	0,0509 R	12,2	2	7,2	32,0	6,1

[1] Числа этого столбца заимствованы преимущественно из статьи Коппа (Ann. d. Chemie u. Pharmacie, III Supplementband pag. 290 и след.), где собраны все более точные наблюдения над теплоемкостью твердых тел.

[2] Числа для удельных весов заимствованы преимущественно из моего сочинения «Удельные объемы».

[3] Соединения с двумя атомами в частице яснее всех других показывают зависимость частичной теплоемкости от расстояния атомов: малому Ps соответствует и наименьшее $\frac{P}{d}$. Эту зависимость весьма близко можно выразить формулой $P \cdot s = 2 \cdot k + a \sqrt[3]{\frac{P}{d}}$, где k есть истинная теплоемкость атома, a — постоянный коэффициент и $\sqrt[3]{\frac{P}{d}}$ — расстояние центров частиц. Приняв $k = 2{,}4$, получаем a приблизительно $= 2{,}46$. Но подобное выражение неприменимо к соединениям с большим числом атомов в частице.

Твердые тела	P	s		Ps	n	d	$\frac{P}{d}$	$\frac{Ps}{n}$
H^2O =	18	0,474	R	8,5	3	0,918	19,6	2,8
SiO^2 =	60	0,1913	R	11,5	3	2,65	22,6	3.8
MnO^2 =	87	0,159	K	13,8	3	4,8	18,1	4,6
SnO^2 =	150	0,0933	R	14,0	3	6,8	22,0	4,7
Cu^2O =	142,8	0,111	K	15,9	3	5,7	25,0	5,3
CaF^2 =	78	0,2149	R	16,8	3	3,18	24,5	5,6
$CaCl^2$ =	111	0,1612	R	18,2	3	2,2	50,5	6,1
$BaCl^2$ =	208	0,0896	R	18,6	3	3,7	56,2	6,2
$PbCl^2$ =	278	0,0664	R	18,5	3	5,8	48,0	6,2
$HgCl^2$ =	271	0,0689	R	18,7	3	5,14	52,7	6,2
HgJ^2 =	454	0,0420	R	19,1	3	6,2	73,2	6,4
PbJ^2 =	461	0,0427	R	19.7	3	6,38	72,2	6,6
B^2O^3 =	69,8	0,2374	K	16,6	5	1,83	38,1	3,3
Al^2O^3 =	102,8	0,2173	R	22,3	5	3,9	26,4	4,5
Fe^2O^3 =	160	0,1670	R	26,7	5	5,25	30,5	5,3
Bi^2O^3 =	468	0,0605	R	28,3	5	9,0	52,0	5,7
Sb^2O^3 =	340	0,0840	R	28,6	5	4,7	72,3	5,7
MgH^2O^2 =	58	0,312	K	18,1	5	2,34	25,1	3,6
$CoSiO^3$ =	116	0,178	K	20,7	5	2,8	41,4	4,1
$CaCO^3$ =	100	0,2086	R	20,9	5	2,7	36,7	4,2
$PrCO^3$ =	147,6	0,1448	R	21,4	5	3,5	40,9	4,3
$BaCO^3$ =	197	0,1104	R	21,7	5	4,3	45,8	4,3
$PbCO^3$ =	267	0,0791	K	21,1	5	6,44	41,5	4,2
KNO^3 =	101,1	0,2312	K	23,5	5	2,10	47,9	4,7
$AgNO^3$ =	170	0,1435	K	24,4	5	4,34	39,0	4,9
$KClO^3$ =	122,6	0,194	K	23,8	5	2,35	52,2	4,7
HgC^2N^2 =	252	0,100	K	25,2	5	3,77	66,8	5,0
NH^4Cl =	53,5	0,373	K	20,0	6	1,52	35,8	3,3
Na^2CO^3 =	106	0,2728	R	28,9	6	2,47	42,9	4,8
$SiZrO^4$ =	181,6	0,1456	R	26,4	6	4,45	40,8	4,4
$CaSO^4$ =	136	0,178	K	24,2	6	2,94	46,2	4,0
$BaSO^4$ =	233	0,108	K	25,2	6	4,45	52,9	4,2
$KClO^4$ =	136,8	0,190	K	26,3	6	2,54	54,6	4,4
$KMnO^4$ =	158,1	0,179	K	28,3	6	2,7	58,3	4,7
$PbCrO^4$ =	328,2	0,090	K	29,0	6	5,95	54,5	4,8
$MgAl^2O^4$ =	142,8	0,194	K	27,7	7	3,52	43,4	4,0
Na^2SO^4 =	142	0,2312	R	32,8	7	2,6	54,6	4,5
$K^2S^2O^3$ =	192,2	0,197	R	37,5	7	2,59	73	5,3
$N^2H^4O^3$ =	80	0,455	K	36,4	9	1,72	47	4,0
BaN^2O^6 =	261	0,1523	R	39,8	9	3.18	83	4,4
$BaCl^2 2H^2O$ =	224	0,171	K	41,7	9	3,05	80	4.6
$K\cdot PtCl^6$ =	488,6	0,113	K	55,2	9	3,59	136	6,1
Na^3AlF^6 =	210,4	0,238	K	50,1	10	2,96	71	5,0
$BaCl^2O^6H^2O$ =	322	0,157	K	56,6	12	3,05	105	4.2
$CaSO^4 2H^2O$ =	172	0,259	K	44,6	12	2,33	74	3,7
$AlKSi^2O^8$ =	276,5	0,183	K	51,0	13	2,60	107	3,2
$C^4H^6O^4$ =	118	0,313	K	36,9	14	1,53	77	2,6
$N^2H^8SO^4$ =	132	0,350	K	46,2	15	1,72	77	3,1
$C^{10}H^8$ =	128	0,309	All.	39,6	18	1,05	122	2,2
$CaCl^2 6H^2O$ =	219	0,345	Pers.	75,6	21	1,61	136	3,3
$MgSO^4 7H^2O$ =	246	0,312	K	89,1	27	1,68	146	3,3
$ZnSO^4 7H^2O$	287	0,347	K	99,7	27	2,00	144	3.6
$MgK^2S^2O^4 6H^2O$ =	402	0,264	K	106,2	31	2.05	196	3.4
$KAlS\ O^8 12H^2O$ =	474,5	0,371	K	176,1	48	1,75	271	3,7
$C^{12}H^{22}O^{11}$ =	342	0,301	K	102,9	45	1,60	214	2.3

Числа этой таблицы приводят к следующим выводам:

1) атомная теплоемкость твердых тел, как и газов, явственно изменяется с числом атомов, а именно так, что при увеличении числа атомов атомная теплоемкость, а следовательно и внутренняя работа (отнесенная к одному атому, т. е. $\frac{P \cdot s}{n} - 2{,}4$) уменьшается. Для таких сложных тел, которые заключают в своей частице 2 или 3 атома, атомная теплоемкость приблизительно равна 6, тогда как для веществ, заключающих в своей частице много атомов, она приближается к истинной теплоемкости атома, т. е. к величине 2, 4, а иногда даже становится меньше ее (как и для газов), что указывает может быть и на то, что внутренняя работа в сложных телах становится иногда отрицательною, т. е. при нагревании сложных тел внутренние перемещения могут служить к развитию, а не к поглощению тепла. [1]

2) При равном числе атомов в частице, атомная теплоемкость не представляет однако постоянной величины, как это замечается для газов. Такое изменение зависит, повидимому, преимущественно от влияния веса частиц или веса атомов и расстояний их. Это особенно резко и для льда, атомная теплоемкость которого едва превышает истинную атомную теплоемкость, хотя в составе его частицы нет повода допустить большого числа атомов. Для других сложных тел, содержащих 3 атома в частице, величина атомной теплемкости приблизительно равна 6, для льда она около 3. Если обратить внимание на ту большую разность, которая существует между весом частицы льда и других тел, содержащих, как он, 3 атома, и сличить объемы (6-ой столбец) частиц льда и др. тел с тремя атомами, то становится очевидною зависимость атомной теплоемкости от веса и расстояния атомов при равном числе атомов. Из всех тел с тремя атомами, упомянутых в таблице, наименьший частичный вес и наименьший объем принадлежит льду; затем следуют кремнезем, перекись марганца, SnO^2, Cu^2O, CaF^2, имеющие меньший частичный вес и меньшее расстояние атомов, чем все остальные тела этой группы; и их теплоемкость атома оказывается меньше, чем для остальных. То же самое повторяется и для других случаев.

3) Наибольшая атомная теплоемкость соответствует таким образом веществам, которых частичные вес и объем велики и которые содержат в своей частице малое число атомов. Для таких-то тел и замечаем, что наибольшая величина атомной теплоемкости равна 6,8. Наименьшая величина атомной теплоемкости соответствует веществам сложного состава и притом малого частичного веса и с малым расстоянием атомов. Наименьшее значение атомной теплоемкости, по всей вероятности, соответствует истинной теплоемкости атома, т. е. близко к 2,4.

4) Величина атомной теплоемкости тем меньше, чем легче атомы, чем расстояние между ними меньше и чем число их в частице больше. В самых сложных телах, особенно в так-называемых органических

[1] Это подобно тому, что при нагревании твердых тел иногда происходит сжатие, а не расширение.

телах, теплоемкость в твердом состоянии, по всей вероятности, будет весьма близка к теплоемкости в парообразном состоянии, т. е. внутренняя работа в таких твердых телах равна или немногим разве превышает внешнюю работу, происходящую при нагревании паров. Это отчасти объясняет нам может быть и то обстоятельство, что хотя теплоемкость воды в жидком состоянии значительно разнится от теплоемкости в парообразном состоянии, но теплоемкость ее в твердом состоянии мало разнится от теплоемкости в газообразном состоянии.

Таким образом мне кажется возможным выставить следующие 3 правила для теплоемкости твердых тел:

Атомная теплоемкость твердых тел изменяется от 7 до 2. Она тем меньше, чем большее число атомов входит в частицу. Она тем меньше, чем меньше вес и объем частицы.

Эти положения вытекают при допущении того, что количества тепла, расходуемые собственно для нагревания атомов (истинная теплоемкость атомов), постоянны как для газов и твердых тел, так и для разнообразных простых тел, что и составляет видоизменение закона Дюлонга и Пти.

Допуская эти заключения, легко объяснить и вывести как закон Неймана, так и практические правила Коппа, что не требует дальнейшего развития, а теперь остановлюсь на применении вышеприведенных законов к теплоемкости так называемых простых тел.

Все простые тела можно разделить относительно частичного их состава на 3 главных группы: в одних частица состоит из 1 атома; сюда относятся несомненно ртуть и кадмий, и к этому же роду элементов, по всей вероятности, относится и большинство металлов, судя по аналогии их свойств с названными металлами.

Вторую группу элементов составляют такие, которые содержат 2 атома в частице, подобно водороду, кислороду и азоту. Сюда-то и относятся бром, иод и, может быть, некоторые из других твердых простых тел. Эта группа элементов вполне соответствует сложным телам, заключающим 2 атома в частице, а потому элементы, принадлежащие к этим 2-м группам, должны, судя по предыдущему закону, представлять наивысшую атомную теплоемкость, как это в действительности и наблюдается. Закон Дюлонга и Пти (отнесенный к наблюдаемой теплоемкости) оттого применяется к большинству твердых тел, что большинство их имеет простой частичный состав, т. е. для них n=1 или 2. Для сличения теплоемкостей простых тел[1] вместо частичного веса можно прямо брать атомный вес, потому что какой бы вес частицы простого тела ни был, он равен n, умноженному на атомный вес; а так как для нахождения атомной теплоемкости придется вес частицы разделить на n, то вместо этого частного и можно взять непосредственно вес атома. Это тем

[1] Эти числа всюду находятся, а потому мы их не приводим. Полнейший свод находится у Коппа, Ann. Ch. Pharm. III Supplb. p. 290.

справедливее, что большинство металлов вероятно в своей частице содержит один атом.

Третью группу твердых простых тел составляют такие, для которых число атомов в частице велико. Для них, как и должно ждать, судя по замеченной мною законности, атомная теплоемкость меньше, чем для предыдущих элементов, чем и объясняется отступление от закона Дюлонга и Пти, замечаемое для этих тел. Из них фосфор ($\frac{P \cdot c}{n} = 5{,}5$ для белого, 5,3 для красного) и мышьяк (6,1) содержит по крайней мере по 4 атома, [1] сера (5,2) и селен (5,9) — по 6 атомов в частице, и, если можно удивляться, глядя на их атомную теплоемкость, то никак не тому, что она мала сравнительно с атомною теплоемкостью других простых тел, но разве тому, что величина ее больше, чем для сложных тел, заключающих то же самое число атомов и незначительно различающихся по весу частицы от названных тел.

Если для серы и селена вышеприведенное объяснение оказывается несомненным, то для кремния (атомная теплоемкость от 3,8 до 5,0 для разных видоизменений R, K,, бора (от 2,4 до 2,8 R, K) и углерода (алмаз 1,76 R, графит 2,4 R, уголь 2,9 R) может еще родиться сомнение относительно его справедливости, потому что нам не известны ни плотность паров этих веществ, ни такие реакции, в которые вступают эти вещества при низших температурах, что и не дает возможности судить с точностью об их частичном весе, т. е. о числе атомов, заключающихся в их частице. Однако, едва ли хоть один химик станет сомневаться в том, что углерод во всех своих видоизменениях представляет частицу весьма сложную, если обратить внимание на многие общеизвестные факты, относящиеся до этих простых тел. Нас убеждают в этом многие соображения, и я приведу три из них, относящиеся к углероду, а по аналогии справедливые также и для бора и кремния.

Во-первых, углерод во всех своих изменениях есть вещество не летучее в обыкновенном смысле. Однако между его простыми соединениями мы знаем много летучих и газообразных веществ; самые простейшие даже все суть газы. Если бы в частице углерода заключалось два атома, как, напр., в частице азота заключается два его атома, то окись углерода CO и углекислота CO^2 представляли бы совершенно такое же отношение к C^2, как окись азота NO и азотноватый ангидрид NO^2 относятся к азоту N. Параллелизм этот подтверждается тем, что CO и NO суть газы, не сгущающиеся в жидкость, занимающие равные объемы, тогда как CO^2 и NO^2 суть газы, сгущающиеся в жидкость и также в парообразном состоянии занимающие одинаковые объемы. Из этого должно заключить, что и C^2 должен быть газ, как N^2. То же самое видим, сравнивая столь сходные между собою SO^2 и CO^2, SH^2 и вероятные свойства неизвестного метилена CH^2, $(C^2H^5)^2S$, кипящего при 90°, с углеводородом $(C^2H^5)^2C=C^5H^{10}$, кипящим около 30°, и т. п. соединений, где C, заменив S, дает тело более летучее, труднее сгущаемое. Все это нельзя понять, если допустить,

[1] Красный фосфор вероятно сложнее белого и теплоемкость его атома меньше.

что в частице угля заключается C^2 или даже C^6, а легко понять, допустив, что видоизменения углерода имеют более сложную частицу. Тот уголь, который мы знаем, есть полимерное видоизменение C^2, т. е. C^n, точно так, как обыкновенная сера S^6 есть полимер той серы S^2, которая существует только при температуре выше 800°. При некоторой температуре вероятно и уголь переходит в газообразное видоизменение, но эта температура должна лежать чрезвычайно высоко. S^6 переходит в S^2 не только одним нагреванием, но и в момент соединения с водородом, углеродом, кислородом и другими. Таков же по всей вероятности и переход углерода из C^n в C^2. Точно так, как в синеродистом водороде и в синеродистом этиле и тому подобных циановых соединениях можно предполагать ту же группировку, какая находится в газообразном синероде, но нет никакого повода признавать содержание твердого парациана, хотя последний и получается при разложении синеродистых соединений и может быть в них превращен, — точно так в летучих углеродистых соединениях должно признавать газообразный углерод C^2, а не уголь C^n, хотя последний и получается из этих соединений и в них может переходить.

Второе доказательство сложности частицы угля и графита дали исследования Броди и Бертело, получивших из них очень сложные соединения, в роде ульминовых и графитовой кислот.

Третье доказательство вероятной сложности частицы свободного углерода, по моему мнению, еще убедительнее. Я основываю его на том явственном соотношении, какое существует между водородистыми соединениями данного элемента и числом атомов, заключающихся в его частице в свободном состоянии. Хлор в свободном состоянии есть Cl^2, его водородистое соединение есть HCl и кислоты, ему соответствующие, суть HClO, $HClO^3$, $HClO^4$. Кислород в свободном состоянии известен в виде обыкновенного кислорода O^2 и в виде озона O^3. Ему соответствуют два соединения: вода H^2O и перекись водорода H^2O^2. Оба эти вещества представляют видоизменения кислорода, с заменою пая кислорода двумя паями водорода H^2. Сходство реакции перекиси водорода и озона служит тому ясным подтверждением. Сера известна в состоянии S^2 и S^6; по всей вероятности существует и переходное состояние S^4, хотя исследование Сен-Клер-Девилля и не дает фактов в подтверждение этого. Водородные соединения с серой суть: сернистый водород H^2S и многосернистый водород, по всей вероятности представляющий состав H^2S^3 и H^2S^5. Исследование Гофмана над кристаллическим соединением многосернистого водорода со стрихнином оправдывает это мнение, так же как и то обстоятельство, что многосернистые металлы K^2S^3, K^2S^5, BaS^3 и BaS^5, заключающие 3 или 5 паев серы, дают многосернистый водород. Кислоты, соответствующие сере, служат опять этому подтверждением, потому что представляют состав: серная кислота H^2SO^4, тритионовая $H^2S^3O^6$ и пентатионовая $H^2S^5O^6$. Подтверждением этого мнения служит также и то обстоятельство, что между тионовыми кислотами неизвестно таких, которые бы содержали более 5-ти паев серы, точно так, как между кислотами хлора нет таких,

которые содержали бы более 1 пая хлора. Таковы же и многосернистые металлы. Высшие степени соединения их с серой содержат 5 паев серы. Так для бария известны BaO и BaO^2, соответствующие O^2, O^3, а также BaS, BaS^3 и BaS^5, соответствующие S^2, S^4 и S^6. Частица фосфора заключает P^4; вероятно существует изменение, заключающее P^2 и соответствующее тому состоянию, в котором находится азот N^2. Газообразный и жидкий фосфористый водород соответствуют этим изменениям фосфора, потому что имеют состав PH^3 и P^2H^2, который можно произвести из P^4 через замену фосфора водородом. Воспламеняемость жидкого фосфористого водорода служит до некоторой степени подтверждением справедливости вышеприведенного сравнения. Итак существует некоторое соотношение между составом водородистых соединений данного элемента и его частичным составом в свободном состоянии; следовательно, по водородистым соединениям можно судить до некоторой степени о возможных изменениях в частице простого тела. Так как углерод образует не только простейшие водородистые соединения CH^4, C^2H^2, C^2H^4, C^2H^6, но и гораздо более сложные C^nH^{2n}, то и должно думать, что углерод может являться в самых разнообразных видоизменениях C^2, C^4, C^6,... C^n. Можно притом полагать, что и в обыкновенных своих видоизменениях углерод содержит много атомов в своей частице, потому что он получается в этом виде легче всего из сложных углеродистых соединений, тогда как простые его соединения трудно выделяют углерод и отличаются сравнительно большею прочностью.

Итак углерод (а следовательно бор и кремний) в своих видоизменениях представляет весьма сложную частицу, а потому его атомная теплоемкость должна приближаться к атомной теплоемкости самых сложных тел, она в действительности даже меньше теплоемкости большинства известных сложных тел, потому именно, что расстояние и вес атома углерода не велики. Атомная теплоемкость углерода приближается к атомной теплоемкости сложнейших тел, заключающих углерод, водород и кислород, потому что эти последние имеют также, сравнительно с числом атомов, незначительный частичный вес и малый объем, как и уголь, графит и алмаз.

Поэтому все исключения, известные до сих пор из закона Дюлонга и Пти для простых тел, объясняются частичным их составом и их свойствами. Поэтому малая атомная теплоемкость углерода должна служить для настолько новым подтверждением сложности частичного состава алмаза, графита и угля, и оказывается притом, что уголь вероятно менее сложен по своему частичному составу, чем графит, а алмаз вероятно есть самое сложное полимерное видоизменение углерода, как красный фосфор сложнее желтого.

Из предыдущего можно сделать следующие выводы:

1) Весьма вероятно, что истинная теплоемкость (т. е. количество тепла, расходуемое собственно для нагревания) разнородных атомов одна и та же (закон Дюлонга и Пти).

2) Но вместе с нагреванием совершается внутренняя (преимущественно для твердых) и внешняя (особенно большая для газообразных тел) работа, расходующая тем меньше тепла на каждый атом, чем больше атомов входит в частицу; [1] потому наблюдаемая атомная теплоемкость $(\frac{Pc}{n})$ для твердых тел, так и для газов, тем ближе приближается к истинной (2,4) чем сложнее (больше n) частичный состав вещества. [2]

3) Теплоемкость твердых тел или, говоря точнее, внутренняя в них работа зависит не только от числа атомов, но и от их веса и расстояния, притом так, что с увеличением веса и расстояния внутренняя работа, а потому и теплоемкость возрастают. [3]

4) Следовательно нет повода думать, что теплоемкость зависит от природы атомов, а только от их веса, числа и расстояния. [4]

5) Таким образом теплоемкость частицы Ps во всех состояниях тел равна сумме: n · 2,4 (первый член, открытый Дюлонгом, число 2,4 приблизительно) + внешняя работа частицы, зависящая от коэффициента расширения и веса одной кубической меры вещества (этот член мал для твердых тел, значителен для газов) + внутренняя ра-

---

[1] Как будто бы эта работа расходует только на часть атомов, удаленных от центра частицы. Атомы близкие к центру не участвуют в ней или мало участвуют. Эта гипотеза объясняет, почему, при малом расстоянии атомов, внутренняя работа мала (тело прочно), а также и то обстоятельство, что при сложности состава нагревание ведет к отрыву части атомов, к разрушению сложного тела. Нельзя ли подобным образом дойти до понимания причины выделения так называемой кристаллизационной воды и т. п.

[2] Это второе приближение подтверждает и объясняет закон Дюлонга и в то же время дает возможность более точным образом руководствоваться теплоемкостью сложных тел при определении веса и числа атомов. Для подтверждения справедливости вышеприведенных соображений, было бы наиболее интересно, с одной стороны, определить теплоемкость в парообразном состоянии таких веществ, как ртуть, заключающая в своей частице 1 атом (по формуле III c=0,029), и определить теплоемкость паров (вдали от температуры кипения) сложнейших органических соединений, напр. сложных эфиров, нафталина и т. п. С другой стороны, было бы также весьма интересно определить теплоемкость нескольких полимерных тел в твердом состоянии, или по крайней мере в одном физическом состоянии, напр. хотя жидких углеродистых водородов C^nH^{2n}. Она должна уменьшаться с увеличением сложности состава, но уменьшение не должно быть быстрым, потому что, хотя число атомов в частице возрастает, но зато вес и расстояние атомов также увеличиваются.

[3] Зависимость теплоемкости от расстояния несомненно видна также из того, что с нагреванием теплоемкость данного тела, как известно, возрастает, при чем также увеличивается и расстояние.

[4] Копп считает, что теплоемкость углерода в свободном и соединенном состоянии должно принять — 1,8, потому что атомы этого тела составлены п р о щ е атомов других простых тел. Нам кажется достаточным для объяснения этого принять: 1) что внутренняя работа в углероде и в углеродистых соединениях меньше, чем в металлических, потому что 2) вес а т о м а мал, 3) расстояние атомов мало и 4) сверх того потому, что углеродистые вещества и сам уголь с л о ж н е е большинства других соединений по числу атомов, входящих в частицу. Если вес атома лития меньше, чем углерода, зато расстояние его атомов более, чем углеродных. Что касается до влияния так называемого строения химических соединений на их теплоемкость, то оно не может быть велико, судя по известным примерам, но отрицать его влияния я не думаю.

бота частицы, которая есть функция сложного вида от n (число атомов в частице), P (веса частицы) и d (плотность, от которой зависит расстояние атомов). Этот последний член тем значительнее, чем n меньше и чем P и $\frac{P}{d}$ больше. [1]

6) Так как нам неизвестно с точностью число атомов, входящих в частицу большинства солей и окисей, для которых преимущественно наблюдалась теплоемкость, [2] то и нет возможности вывести точную зависимость внутренней работы от веса и расстояния атомов, но зато современем, когда число наблюдений над теплоемкостью хорошо известных сложных тел возрастет, эти числа дадут вероятно возможность судить о числе атомов, т. е. о полимерном состоянии, в каком находятся минеральные вещества при обыкновенных условиях температуры.

Главную цель этой статьи составляет обобщение закона Дюлонга, объяснение замеченных от него отступлений. Все прочее служит только для этой главной цели, а потому важнейшим выводом я считаю — доказательство сложности частицы углерода в свободном состоянии, что ускользало, сколько мне известно, от внимания химиков. По моему мнению, частица углерода в свободном состоянии сложнее частицы всех прочих известных нам простых тел. Полагаю, что это находится в связи с некоторыми особенностями органических соединений [3] и что этим объясняется, в некоторой мере, великое затруднение в превращении угля в другие соединения и высокая температура для того необходимая, как это замечено и для других сложных полимеров. Когда уголь реагирует — часть тепла тратится на разъединение его атомов, а его образование должно сопровождаться выделением тепла. В термохимических исследованиях должно принять это во внимание.

---

[1] Справедливость этого можно извлечь из примеров выше приведенной таблицы, доказывающих: 1) что при равных n и P теплоемкость частицы Ps возрастает с увеличением $\frac{P}{d}$, 2) при равных n и $\frac{P}{d}$ — с возрастанием P и 3) при равных P и $\frac{P}{d}$ частное $\frac{Ps}{n}$ возрастает с уменьшением n. Если сравним два тела с равным числом атомов (?), но не одинаковым весом и расстоянием атомов, то всегда при увеличении P и $\frac{P}{d}$ возрастает и Ps.

[2] Так, напр., в квасцах можно принять Al, Al², а может быть и более атомов алюминия.

[3] Оттого аналогов органических соединений можно ждать скорее всего для кремния, бора и серы, чем для каких-нибудь других простых тел. Кремниевые аналоги уже стали известны, борные должно ждать. BN, SN и по моему мнению лучшие аналоги парациана. Я имею в виду попытки получения настоящих циановых соединений, в которых углерод заменен серою, предполагая выйти из хлористой серы, водородо-сернистой кислоты Шютценберга SH^2O^2 (аналог муравьиной к. и как она одноосновной) и из сернистой кислоты, как аналога угольной. Мне кажется, что амиды и нитрилы сернистой к. дадут сернисто-азотистые соединения, аналогические циановым.

Журнал Русского Химического Общества т. II, вып. 4, 1870 г. Стр. 91.

VII

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Русского Химического Общества

5 марта 1870 г.

Д. Менделеев сообщил об аммиачнометаллических соединениях. Сравнение их с солями с кристаллизационной водой дает возможность судить о количестве аммиака, в них заключающегося. Так соли $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ соответствует ряд медных соединений $CuSO_4$ с $5NH_3$ или $4NH_3 \cdot H_2O$ или $2NH_3 \cdot 3H_2O$. Замещаемость водою аммиака видна и при сравнении лутеокобальтиаковых солей, $Co_2X_6 \cdot 12NH_3$, с розеокобальтиаковыми, $Co_2X_6 \cdot 10NH_3 \cdot 2H_2O$, а также из сделанных исследований над аммиачными соединениями $CuSO_4$, $NiSO_4$ и $CoSO_4$. Так $CuSO_4 \cdot 5NH_3$ во влажном воздухе теряет NH_3, который замещается H_2O, обратное происходит при действии NH_3 на различные соединения $CuSO_4$ с водою. Неодинаковая прочность, с которою удерживаются различные паи NH^3 (точно так же, как и паи кристаллизационной воды), может дать повод к изомерии. Различие в свойствах аммиачнометаллических соединений зависит от природы и степени окисления металла: кобальтиаки и аммиачноплатиновые соединения прочны, так как отвечают окисям, которые скорее имеют кислотный, чем основной характер. Далее М. считает распространенное понятие о молекулярных соединениях неверным: он полагает, что так называемые молекулярные соединения ничем существенным, кроме относительной прочности, не отличаются от обыкновенных, так называемых, атомных соединений. Недостатки в изучении первых отражаются и на знакомстве со вторыми, чему содействует господство недостаточных понятий о так называемой атомности элементов.[1]

---

[1] В этой статье у Д. И Менделеева индексы внизу. *В. К.*

Журнал Русского Химического Общества т. III, вып. I, 1871 г. Стр. 7.

VIIa

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Русского Химического Общества

3-го декабря 1870 г.

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.

Основы химии, 1-ое издание 1868—1871 гг. Часть I (том I) — предисловие и глава I; часть II (т. II главы II, IV—VI, VIII, IX, XII—XV, XVII—XXIII, заключение.

VIII

ВЫПИСКА ИЗ 1-ГО ИЗДАНИЯ ОСНОВ ХИМИИ

[В 1 томе (часть первая по обозначению на титуле) определенных указаний на применения периодического закона не могло быть, так как Д. И. отвел весь этот том описанию H, N, O, C, Cl и основным положениям науки. Из него приводим лишь начало предисловия с основными положениями о науке.

Во втором томе (части 3, 4, 5 по порядку выхода, часть II по обозначению на титуле) первого издания изложение периодичности распределено в разных главах. Поэтому дальше приведены основные абзацы из II тома, где учение о периодическом сопоставлении делается особенно ясным:

1) Стр. 94—102	Сопоставление галоидов и щелочных металлов.
2) Стр. 158	Сопоставление щелочных и щелочноземельных элементов.
3) Стр. 166, 168	О бериллии как щелочноземельном элементе.
4) Стр. 188—194	Об индии и церии.
5) Стр. 250—252	Исследование Стаса и природа элементов.
6) Стр. 305—307	Аналоги железа.
7) Стр. 336—338	Об атомности.
8) Стр. 381—384	Уран.
9) Стр. 393—398	Сера.
10) Стр. 528—532	Аналоги серы.
11) Стр. 535—537	Mo и W.
12) Стр. 552—554	P, As, Sb.
13) Стр. 600—601	Водородистые соединения P.
14) Стр. 616—618	Аналоги P.
15) Стр. 632	Sb.
16) Стр. 640—642	V, Nb, Ta.
17) Стр. 651—654	Бор.
18) Стр. 706—713	Силиций.
19) Стр. 761—762	О соединениях кремнезема.
20) Стр. 793—794	Титан.
21) Стр. 802	Олово, титан, цирконий, торий.
22) Стр. 803—808	Торий, церий.
23) Стр. 809—814	Платиновые металлы.

ОПЫТ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ,

ОСНОВАННОЙ НА ИХ АТОМНОМ ВЕСЕ И ХИМИЧЕСКОМ СХОДСТВЕ

			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	Pl = 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	Au = 197?	
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118		
	N = 14	P = 31	As = 75	b = 122	Bi = 210?	
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?		
	= 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 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 = 75,6	Th = 118?			

ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

	Группа I.	Группа II	Группа III.	Группа IV.	Группа V.	Группа VI.	Группа VII.	Группа VIII. (переход к I)
Высший окисел образующий соли:	R^2O	R^2O' или RO	R^2O^3	R^2O^4 или RO^2	R^2O^5	R^2O^6 или RO^3	R^2O^7	R^2O^8 или RO^4
	H=1			RH⁴	RH³	RH²	RH	HX
Типичес. Ряд	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
	LiCl, LiOH, Li^2O. LiX, Li^2CO^3	BeCl²; BeO. $Be^2Al^2Si^2O^8$;	BCl³; B^2O^3; BN. $B^4Na^2O^7$; BF^3;	CH^4; C^nH^{2n+2}; CO, CO^2; CO^3M^2;	NH^3; NH^4Cl, N^2O^4 NO, NO^2; M, CNM.	OH²; O^2; C, O^2; O^3; OM^2; O^nR, HOR.	FH, BF^3; SiF^4; CaF²; KF, KHF².	
Период 1-й. Ряд 1.	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
	NaCl, NaHO, Na^2O Na^2SO^4; Na^2CO^3	MgCl²; MgO, MgCO³; MgSO⁴; MgNH⁴PO⁴;	Al^2Cl^6; Al^2O^3; $KAlS^2O^8 12H^2O$.	SiH⁴; SiCl⁴; SiH^2F^6 $KAlSi^2O^6$; SiO^2;	PH³; PCl³; PCl⁵; P^2O^3; P^2O^5, $Ca^3P^2O^8$;	SH²; SM²; S^nM^2; SO^2; SO^3; X^2; Ba^2SO^5;	ClH, ClM, $ClCl^4$ ClOH, ClO^3H, AgCl.	
Ряд 2.	K=39	Ca=40	———	Ti=48(50?)	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56	Co=59	Ni=59	Cu=63
	KCl, KOH, K^2O KNO^3; K^2PtCl^6; K^2SiF^6;	CaSO⁴; CaOnSiO²; CaCl²; CaO, CaCO³;	?44=Eb?	$TiCl^4$; TiO^2; Ti^2O^3; $FeTiO^3$; $TiOSO^4$	$VOCl^3$; V^2O^5; VO^2; $Pb^2V^2O^7$; VO^2.	$CrCl^2$; $CrCl^3$; Cr^2O^3; CrO^3; K^2CrO^4; CrO^2Cl^2;	MnK^2O^4; $MnKO^4$ $MnCl^2$; MnO^2, MnO^3;	FeK^4O^6; FeS; FeO^2, Fe^2O^3; FeK^4Cy^6	CoX^2; CoX^3 $CoX^3 5NH^3$; CoK^3Cy^6	NiX²; NiO. $NiSO^4 6H^2O$ NiK^2Cy^4	CuX, CuX^2; CuH^2. Cu^2O, CuO. $CuKCy^2$
Ряд 3.	Cu=63	Zn=65	———	———	As=75	Se=78	Br=80				
	CuX, CuX^2	ZnCl²; ZnO, ZnCO³; ZnSO⁴; ZnEt²	?68=El?	?72=Es? ?Il, EsO^2?	AsH^3; $AsCl^3$; As^4O^6; As^2O^3; As^2S^3;	SeH²; SeO²; SeO³; SeM²; SeM^2O^4	BrH, BrM, BrO^4M, BrAg.				
Ряд 4.	Rb=85	Sr=87	———	Zr=90	Nb=94	Mo=96	———	Ru=104	Rh=104	Pd=106	Ag=108
	RbCl, RbOH. Rb^2PtCl^6;	SrCl²; SrO, SrH^2O^2 SrSO⁴; SrCO³;	?88=Yt?(92) ?Yt^2O^3; YtX^3?	$ZrCl^4$; ZrO^2; ZrX^4.	NbCl⁵; Nb^2O^5; $NbOK^3F^7$	MoCl⁵; MoS^2; MoO^3; M^2MoO^4; $nMoO^3$	100	RuO⁴; $RuCl^3$ RuO^4; $RuCl^2$ RuK^4Cy^6	$RhCl^3$; $RhCl^4$; Rh^2O^3; RhX^3 RhK^3Cy^6	PdH², PdO. PdI^2; $PtCl^2$ PdK^2Cy^4	AgNO³; AgX $AgCl$, Ag^2O. $AgKCy^2$
Ряд 5.	Ag=108	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125(?128?)	I=127				
	AgX, AgCl.	CdCl²; CdO, CdS. CdSb⁴	InCl³; In^2O^3;	SnCl⁴; SnCl²; SnO. SnX⁴; $SnNa^2O^3$	SbH^3; $SbCl^3$; Sb^2O^3; Sb^2O^5; Sb^2S^3; SbOX	TeH², TeCl⁴; TeO²; TeO^2M^2; TeM².	IH, IAg. IHO³; IHO³; HgI²; KI				
Ряд 6.	Cs=133	Ba=137	———	Ce=140(138?)	———	———	———	———	———	———	———
	CsCl, CsOH. Cs^2PtCl^6;	BaCl²; BaH^2O^2; BaO BaSO⁴; BaSiF⁶;	?138=La?=Di?(144) ?La^2O^3; LaX^3?	CeCl⁴; Ce^2O^3; CeO; CeX³; CeCl⁴; CeK^4X^6	142	146	148	150	151	152	153
Ряд 7.	———	———	———	———	———	———	———				
	153	158	160	162	164	166	168				
Ряд 8.	———	———	———	———	Ta=182	W=184	———	Os=193 (199?)	Ir=195 (198?)	Pt=197	Au=197
	175	177	?178=Er?(169) ?Er^2O^3; ErX^3?	?180=Di?=La(187) ?DiO^2; DiX^3?	TaCl⁵; Ta^2O^5; TaK^2F^7	WCl⁶; WCl⁴; WO^2; K^2WO^4; nWO^3;	190	OsO^4; OsH^2O^4 $OsCl^3$; $OsCl^6$ OsK^4Cy^6	K^2IrCl^6; $IrCl^3$; $IrCl^4$; Ir^2O^3; IrK^3Cy^6	PtCl²; PtO^2; $PtCl^4$; PtK^2X^6 PtK^2Cy^4	AuCl³; AuCl Au^2O^3; Au^2O^3. $AuKCy^2$
Ряд 9.	Au=197	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	———	———				
	AuX, AuX^3	HgCl², $HgCl^4$; Hg^2O^2. HgO^2, HgX^2; $nHgO$	TlCl, Tl^2O, Tl^2O^3; Tl^2SO^4; $TlCl^3$	PbCl²; PbO, PbO^2; $PbEt^4$; $PbSO^4$; PbK^2O^3	BiCl³; Bi^2O^3; $Bi^2O^7H^2$; BiX³; BiOX, $BiNO^3(HO)^2$;	210	212				
Ряд 10.	———	———	———	Th=231	———	U=240	———	———	———	———	———
	220	225	227	ThCl⁴; ThO^2; ThX^4; $Th(SO^4)^2$	235	UCl⁶; UO^2; UO^3X^4 $UO^2M^2U^2O^7$;	245	246	248	249	250

• Тело твердое, малорастворимое в воде.
^ Тело газообразное или летучее.
M=K, Ag.... M²=Ca, Pb ....
X=Cl, ONO³ OH, OM..... X²=SO^4, CO^3, O, S. ...

Li Be B C N O F
H
Na Mg Al Si P S Cl
K Ca — Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn — — As Se Br
Rb Sr Y(?) Zr Nb Mo — Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I
Cs Ba DiP Ce — — — — — — — — — — — — —
— — — ErP LaP Ta W — Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi — —
— — Th — U — — — — — — — — — — —

24) Стр. 816—817 Атомный вес платиновых металлов.
25) Стр. 825 - 828 Формы соединений платиновых металлов.
26) Стр. 833—836 Формулировки периодичности.
27) Стр. 839—852 Двойные соли и аммиачные соединения платины.
28) Стр. 860—862 Продолжение о двойных солях VIII группы.
29) Стр. 874—876 О золоте.
30) Стр. 884—886 Ртуть.
31) Стр. 891—892 Водородистые соединения металлов.
32) Стр. 905—909 Tl, Pb, Bi.
33) Стр. 912—913 О таллии.
34) Стр. 937—942 Философские обоснования химии. *В. К.*]

Часть I (т. I) Предисловие

Стр. 1

В предлагаемом сочинении две цели. Первая — **познакомить** публику и учащихся **с основными** данными и **выводами химии в общедоступном, научном изложении**, указать на значение этих выводов для понимания как природы вещества и явлений, вокруг нас совершающихся, так и тех применений, какие получила химия в сельском хозяйстве, технике и других прикладных знаниях. Эти отношения к философии и жизни придают нашей науке легкую усвояемость и определяют ее общественное значение. Но знание выводов, без сведений о способах их достижения, — может легко вести к заблуждению не только в философской, но и в практической стороне наук, потому что тогда неизбежно необходимо придавать абсолютное значение тому, что нередко относительно и временно. В науке о природе нет аксиом, с помощью которых облегчается изложение таких наук, как геометрия. В ней все истины добыты путем упорного труда и всесторонних попыток наведения. Вот эта-то сторона предмета и заставила меня к вышеназванной цели присовокупить другую, более специальную: **изложить**, вместе с выводами, **описание способов** их добычи, **ввести** в одно систематическое целое **возможно большее число данных**, не вдаваясь однако в крайность полных сборников науки. Сопоставляя теорию с практикой, прошедшее науки с ее будущим, не отдаваясь безотчетно ни одному самому привлекательному убеждению, я стремился развить в читателе ту способность самостоятельного суждения о научных предметах, которая составляет единственный залог и правильного пользования выводами науки, и возможности содействовать ее дальнейшему развитию.

Часть II (т. II), глава II — «Калий и потасий и другие щелочные металлы»

Стр. 94—102

...Судя по свойствам свободных металлов и соответственных, даже весьма сложных, их соединений, Li, Na, K, Rb и Cs представляют несомненное большое химическое сходство; уже одно то, что их водные окиси RHO и углекислые соли R^2CO^3 растворимы в воде, тогда как водные окиси и угольные соли всех почти других металлов нерастворимы в воде, может в этом убеждать, а если принять во внимание сходство соответственных солей, напр., сернокислых и азотнокислых и хлористых металлов, то несомненно, что подобие в химическом характере этих металлов весьма значительно. Знакомство с другими группами металлов подтвердит это нам впоследствии еще в более ясной мере; достаточно, напр., указать на то, что для всех остальных металлов углекислые соли нерастворимы в воде, для некоторых сернокислые соли также в воде нерастворимы, а потому даже из числа металлов нельзя отыскать другой группы, столь естественной, как рассмотренная группа металлов, называемых **щелочными металлами**. В этом отношении сходство щелочных металлов столь же значительно, как и сходство галоидов между собою. Галоиды и щелочные металлы составляют в некотором смысле самые крайние по характеру элементы, все прочие элементы или суть металлы, приближающиеся до некоторой степени к щелочным металлам и по способности давать соли, и по отсутствию водородных соединений, но они не столь энергичны, как щелочные металлы, вытесняются последними из большинства своих соединений, выделяют менее тепла, соединяясь с галоидами, и образуют основания менее энергические, чем щелочные металлы. Таковы, напр., серебро, кальций, железо, медь и др. Другие элементы приближаются по характеру своих соединений к галоидам, и подобно им соединяются с водородом, но в таких соединениях нет энергического свойства галоидных кислот; в отдельном виде они легко соединяются с металлами, но образуют с ними уже не столь прочные соединения, как галоиды, словом, в них неметаллические свойства выражены менее резко, чем в галоидах. К этим относятся сера, мышьяк и им подобные. Наконец есть еще разряд элементов, таких как углерод и азот, в которых ни металлических, ни галоидных свойств не выражено с резкостью, которые в этом отношении занимают промежуток между двумя выше упомянутыми разрядами простых тел. Очевидно, что этот род простых тел составляет как раз переход между галоидными элементами и ясно металлическими. Кислород приближается более к характеру галоидов, углерод имеет между неметаллическими телами наименее галоидных свойств; так— его водородные соединения совершенно не обладают свойством галоидных кислот менять водород на металлы. Все это дает возможность распределить элементы между группами щелочных металлов и галоидов, и в дальнейшем изложении мы познакомимся с разными группами, составляющими переход между двумя

нами описанными. Но, прежде чем перейти к такому описанию, должно обратить внимание как на степень качественного химического различия галоидов и щелочных металлов, так и на ту степень количественного сходства, какая существует между этими столь различными элементами. Это укажет нам, что, при всем различии элементов, изучение их дает возможность уловить и некоторое между ними сходство, что указывает на существование общих законов, управляющих самыми разнородными химическими изменениями веществ.

В качественном отношении галоиды с одной стороны и щелочные металлы с другой суть элементы, наиболее противоположные друг другу, и в ряду всех прочих элементов эту противоположность характеризуют чаще всего, называя **галоиды электроотрицательными**, а щелочные **металлы электроположительными** телами, по той причине, что во всех наиболее известных соединениях галоидов, действием гальванического тока, галоиды являются на положительном полюсе, как тела электроотрицательные, а при разложении соединений щелочных металлов гальваническим током эти последние являются как электроположительные тела на отрицательном полюсе. Если действуют гальваническим током на *раствор* соединений этих элементов, напр., на галоидные их соли, выделяющиеся металл и галоид разлагают воду, галоид дает с водородом воды кислоту, а металл с ее кислородом дает щелочь, а потому на положительном полюсе является галоидная кислота, а на отрицательном полюсе—растворимая щелочь. Такое различие элементов на электроположительные и электроотрицательные однако не должно быть удерживаемо во всей своей первоначальной простоте потому именно, что существуют переходные элементы, в одних соединениях электроположительные, в других электроотрицательные и нет уверенности, что галоиды во всех случаях электроотрицательны, а щелочные металлы электроположительны. Обыкновенно для определения электрического места элементов служат соли, действие же гальванического тока на многие другие соединения, характера соляных веществ не представляющие (напр., соединения C с Cl, H, N и др., S с Cl, металлов между собою и т. п.), вовсе до сих пор не исследовано, и потому такое разделение элементов по меньшей мере заключает в себе произвольную гипотезу. Качественное же различие галоидов и щелочных металлов может быть выражено их отношением к кислороду, водороду и между собою. С кислородом и водородом галоиды образуют при действии воды кислоты, щелочные же металлы дают с кислородом и водою щелочи, но с водородом, насколько то известно, не соединяются. Соединяясь друг с другом, галоиды образуют непрочные соединения, а щелочные металлы образуют сплавы, в которых характер металлов не изменился, как в соединении JCl не скрылся характер галоидов; следовательно те и другие, соединяясь между собою, образуют мало характерные соединения, обладающие свойствами составных частей в них входящих. Галоиды, соединяясь со щелочными металлами, образуют прочные тела, в которых первоначальные свойства галоидов и щелочных металлов совершенно исчезают. Образование таких соединений сопро-

вождается большим выделением тепла, следовательно полным изменением первоначально взятых тел и в физическом и в химическом отношениях. Сплав калия с натрием, хотя и жидок при обыкновенной температуре, но вполне металличен, как обе составные части. Соединение натрия с хлором не имеет ни вида, ни свойств взятых тел. Так NaCl плавится при высшей температуре, чем Na и Cl, труднее летуч, чем Na и Cl в отдельности. Выделившееся при их соединении тепло выражает собою потерю в движении атомов и частиц, сходную с тою потерею, какая происходит при переходе из газообразного или жидкого состояния в твердое, прочное, менее подвижное, более плотное вещество. Хлор с иодом и калий с натрием образуют новые соединения, но вся почти энергия взятых тел остается в полученных соединениях, все реакции, свойственные первоначальным телам, свойственны и полученным соединениям. Не таковы соединения элементов, столь резко различающихся между собою, как галоиды и щелочные металлы. Галоидная соль потому-то и не обладает уже почти ни одним из тех резких характеров, какими обладают свободный галоид и щелочной металл; в ней исчезли свойства первоначальных тел, подвижность, легкость реакции, словом химическая энергия этих последних выделилась или исчезла, перешла из скрытого состояния в явную теплоту, в момент соединения. В виду того значительного количества тепла, какое сопровождает подобное соединение, утратились и физические и химические свойства первоначальных веществ. Это подобно тому различию, какое существует между водяным паром, весьма подвижным и упругим, и льдом, который заключает в себе меньше тепла чем водяной пар, хотя и содержит в себе те же вещественные элементы, как он. Во льду меньше физической энергии, его частицы находятся в большем состоянии покоя, чем частицы пара водяного, и потому лед не оказывает того действия, какое оказывает водяной пар во многих случаях. Точно так хлористый калий не оказывает того действия, какое оказывают хлор и калий, взятые в отдельности.

При всем этом качественном различии есть однако важное количественное **сходство между галоидами и хлором**. Это сходство выражают, причисляя оба эти разряда элементов к числу одноатомных. Этим хотят выразить, что оба названные разряда элементов замещают водород пай за пай. На место одного атома водорода может становиться хлор в металепсии и во многих других случаях, а щелочные металлы становятся на место водорода в воде и кислотах, образуя при этом вместо кислот щелочные соли. Как в углеродистом водороде последовательно можно заместить каждый пай водорода хлором, так в кислотах, заключающих несколько паев водорода, можно последовательно, пай за пай, заместить водород щелочным металлом, — значит атом названных элементов сходен с атомом водорода, который и принимается во всех отношениях за единицу для сравнения всех других элементов. Кислород может заменить водород во многих соединениях, даже в углеводородных соединениях, но там он заменяет сразу два пая водорода. Таковы же и все почти другие металлы, атом их не может заместить один пай водорода, а он замещает сразу

два пая: таковы, напр., металлы: барий, свинец, кальций и другие. Оттого, быть может, последние металлы не образуют с такими кислотами, как серная, заключающая два пая водорода, кислых солей, тогда как щелочные металлы способны производить этот род солей. Кислая сернокалиевая соль представляет серную кислоту, в которой половина водорода, т. е. один атом заменен калием. Щелочные металлы, как одноатомные и способные замещать водород атом за атом, могут образовать кислую и среднюю соль, замещая сперва один, а потом два пая водорода. К сожалению, невозможно заместить металлами водород в углеродистых водородах, как можно делать это посредством галоидов. Если бы это было возможно, то можно было бы непосредственно сравнить действие галоидов и металлов на одни и те же вещества, теперь же приходится сравнивать действие того и другого разряда элементов на различные водородистые соединения, а не на одни и те же, но и при таком сравнении сходство галоидов и щелочных металлов видно в возможности замещать водород пай за пай. Впрочем и в аммиаке, и в воде, и Cl и Na способны производить прямое замещение. Галоиды не только замещают водород в пайном количестве, но и соединяются пай с паем водорода. Можно думать, что щелочные металлы, соединившись с водородом, также образовали бы одноводородистые соединения, но такие соединения не получены до сих пор. Когда галоиды соединяются со щелочными металлами, тогда образуется только один вид соединений до сих пор хорошо известный, а именно атом галоида с атомом щелочных металлов образуют галоидную соль, что и составляет частицу этой соли, подобно тому как соединение двух атомов водорода образует частицу водорода H^2, или как соединение атома водорода с атомом хлора образует частицу хлористого водорода HCl. С такими элементами, как кислород, соединяются и галоиды, и водород, и щелочные металлы, и мы видим, что в таких соединениях один атом кислорода способен удерживать два атома такого рода галоидов, водорода и щелочных металлов. Достаточно сравнить в этом отношении с водою KHO, K^2O, HClO и Cl^2O. Этим доказывается, что в количественном отношении галоиды и щелочные металлы сходственны с водородом. Подобно последнему щелочные металлы дают только одно постоянное соединение с кислородом. Перекиси щелочных металлов весьма непостоянны, подобно перекиси водорода, непостоянны также и высшие степени окисления хлора. Если Cl^2O и ClHO непостоянны, мало прочны и реагируют и хлором и кислородом, в них заключающимися, даже еще легче, чем эти элементы в отдельности, то это зависит от качественного сходства хлора с кислородом, оттого, что хлор, соединяясь с кислородом, не отделяет, а поглощает тепло, следовательно оттого же, отчего реакции хлористого иода сходны с реакциями хлора и иода, или реакции NaK с реакциями этих металлов в отдельности.

Здесь необходимо упомянуть о том, что галоиды, особенно же между ними иод, могут занимать роль металлов. [1] Шютценбергер получил, действуя хлорно-

[1] Оттого-то иод и заменяется металлами легче других галоидов в органических соединениях. Он и по физическим своим свойствам ближе других галоидов к металлам.

ватистой окисью Cl^2O на уксусный ангидрид $(C^2H^3O)^2O$, соединение, названное им уксуснохлорною солью C^2H^3OClO. Это соединение с иодом выделяет хлор и образует уксуснойодную соль C^2H^3OJO, происходящую также при действии хлористого иода на уксуснонатровую соль: C^2H^3ONaO с JCl дает NaCl и C^2H^3OJO, что и показывает замещение натрия иодом, то есть металла галоидом. А что при этом действительно галоид становится на место металла, видно из того, что известно соединение (иодоуксусная кислота C^2H^2JOHO), в котором иод заменяет неметаллический водород уксусной кислоты (или метиловый, стр. 591, 603), и последнее, хотя имеет один состав с первым, с ним не одинаково. Подобные соединения очень непрочны, при нагревании со взрывом разлагаются, изменяются действием воды и многих других реагентов, что и согласно с тем, что в них заключаются весьма сходные элементы (галоид Cl, Br, J и сложная галоидная группа уксусной кислоты C^2H^3OO, которая в солях соединена с металлами), как в самой Cl^2O или в JCl или в NaK. При этом должно упомянуть также, что действием Cl^2O на смесь иода с уксусным ангидридом Шютценбергер получил также соединение $J(C^2H^3O^2)^3$, которое так же соответствует JCl^3, как соединение $JC^2H^3O^2$ отвечает JCl, где хлор заменен уксусным галоидом $C^2H^3O^2$. Упомянутые соединения ясно показывают, что столь несходные элементы, как галоиды и металлы щелочей, могут однако образовать соединения, составленные одинаково в количественном отношении, но в качественном в них то же различие, какое заметно в прочных K^2O, KHO и непрочных Cl^2O, ClHO.

Для полноты количественного сравнения было бы необходимо сличить галоиды и щелочные металлы в парообразном состоянии, или свободные или соединенные, но если для галоидов известно много летучих соединений, то для щелочных металлов таких вовсе неизвестно, даже плотность паров самих щелочных металлов не определена до сих пор. Неизвестно также для щелочных металлов ни одного металлоорганического соединения в чистом виде, тогда как для многих других металлов такие соединения известны и дают возможность определять количество элемента, входящего в состав летучих его соединений.

Этот недостаток относительно щелочных металлов весьма чувствителен при суждении о величине атомного их веса, потому что, как мы видели, плотность в парообразном состоянии служит одним из вернейших и ближайших приёмов для определения веса частицы, а следовательно, и веса атома элемента, потому что этот последний есть не что иное, как наименьшее количество элемента, входящее в частицу его соединений. Для щелочных металлов, так же как и для многих других, нет возможности прибегнуть к подобному способу определения атомного веса, утвердившему с точностью атомный вес некоторых других элементов. Судить об атомном весе щелочных металлов возможно только, утвердив их сходство с водородом, узнав их способность замещать водород по частям, точно так же как замещается водород хлором. Затем следует только узнать эквивалент щелочного металла в отношении к водороду, т.-е. то количество металла, которое заменяет одну весовую часть водорода, чтобы судить об их атомном весе. Вот путь, которым следуют в суждении **об атомном весе щелочных металлов**. Для того чтобы судить о **весе эквивалента** данного щелочного металла, нужно только знать состав какого-нибудь его соединения, напр., его галоидной соли, которая будет эквивалентна хлористому водороду. Прибегают действительно к определению состава хлористых металлов, потому что весьма легко

определить количество хлора в таких хлористых металлах. Количество хлора определяется количеством хлористого серебра, которое образуется из раствора хлористого металла по прибавлении раствора азотносеребряной соли. Состав хлористого серебра конечно должен быть известен. Зная, что в хлористом серебре на 35,5 частей хлора находится 108 частей серебра, легко определить пай натрия, если узнаем, что 58,5 частей NaCl дают 143,5 частей хлористого серебра. В этом количестве хлористого серебра заключается весь хлор поваренной соли, а именно, 35,5 частей его, а потому в поваренной соли на 35,5 ч. хлора заключается 23 части натрия. Эта величина и определяет эквивалент натрия водороду, — потому что с одною частью водорода соединяется также 35,5 частей хлора. Следовательно эквивалент натрия и его атомный вес равны 23. Приемы такого определения будут подробнее описаны в статье о серебре. Так найдены для щелочных металлов следующие атомные веса: атомный вес лития равен 7, натрия 23, калия 39, рубидия 85,4 и цезия 133.

Эти атомные веса показывают, что в ряду сходственных щелочных металлов, как и в ряду галоидов, можно расположить элементы по величине атомного веса, чтобы судить об относительных свойствах сходственных соединений тел этой группы. Мы видели, напр., что углелитиевая соль мало растворима в воде, соответственная соль натрия, т.-е. сода, уже легко растворяется в воде и выделяется из растворов весьма удобно в кристаллическом виде. В кристаллах ее содержится кристаллизационная вода, выделяющаяся при обыкновенной температуре. Уже это выделение кристаллизационной воды и легкая кристаллизация соды показывают, что она не имеет столь большого сродства к воде, как углекалиевая соль и соответственные соли рубидия и цезия, расплывающиеся на воздухе и гораздо легче растворимые в воде, чем сода. Подобную же последовательность мы видим в других соединениях названных металлов: так двойные хлороплатиновые соли лития и натрия растворимы в воде; для калия, рубидия и цезия мало растворимы, и чем выше пай металла, тем менее растворима соль. В других случаях замечается обратное явление: чем выше пай, тем легче растворима соответственная соль. В самых даже металлах ясно проявляется последовательность в изменении свойства, сообразно с изменением атомных весов: так литий трудно перегоняется, а натрий уже получается при посредстве перегонки, калий повидимому легче перегоняется, чем натрий, а рубидий, судя по описаниям, есть металл наиболее летучий из числа описанных. Что касается до химической энергии, свойственной описанным простым телам, то и в этом отношении повидимому существует ясное соответствие с порядком, в котором распределяются эти элементы по атомным свойствам. Так водные окиси лития и натрия представляют вещества, хотя и едкие, как щелочи, однако не в значительной мере в сравнении с едким кали. В водных окисях рубидия и цезия представляются еще более развитыми такие свойства щелочей. В большинстве известных случаев металлический калий вытесняет натрий из его соединений, по крайней мере в более значительной мере, по всей вероятности, чем

натрий способен вытеснять калий. Рубидий считают вытесняющим калий и играющим относительно него роль электроположительного элемента, если из них обоих будет составлена гальваническая пара. Таким образом наиболее резкие металлические свойства, свойства щелочных металлов, проявляются в элементах, имеющих высший атомный вес. Цезий в этом отношении заслуживает более подробного знакомства, чем то, какое существует в настоящее время.

Глава IV — «Щелочноземельные металлы и их соединения»

Стр. 158

. . . В разряде щелочноземельных металлов **стронций и барий** стоят к кальцию столь близко и совершенно в таком же отношении, как рубидий и цезий относятся к калию. Это видно даже из сравнения паев этих элементов: паи калия, рубидия и цезия суть: 39, 85,4 и 133, паи кальция, стронция и бария суть: 40, 87,6 и 137. Значит паи щелочноземельных металлов несколько более паев соответственных щелочных металлов, как и пай Mg более пая Na. Что касается до степени сходства, то оно весьма разительно. Калий весьма распространен в природе, как и кальций, гораздо реже встречаются стронций и барий, точно так, как цезий и рубидий встречаются реже калия. Соли угольной и серной кислот для кальция, бария и стронция мало растворимы в воде. Хлористые же металлы, азотные, уксусные, хлорноватые и др. соли растворимы. Самые металлы разлагают воду, более тяжелы, чем она, но все же легче других обыкновенных металлов. Водные окиси образуются весьма легко соединением воды с безводными окисями и представляют весьма сильные щелочи, так что не мудрено смешать соединения этих трех металлов. Различить их можно однако многими реакциями и окрашиванием пламени, как и рубидий, калий и цезий...

Стр. 166

... Как в разряде щелочных металлов мы видели близкие между собою по свойствам металлы калий, рубидий и цезий и кроме них два металла с меньшим паем, а именно натрий и литий, представляющие еще некоторые особые характерные свойства, так точно в разряде щелочноземельных металлов, кроме кальция, стронция и бария, мы находим магний и еще металл **бериллий** или **глиций**. Относительно величины атомного веса он стоит в таком же положении в ряду описываемых металлов, в каком стоит литий в разряде щелочных металлов, потому что пай бериллия равен Be-Gl = 9,4. Пай этот более пая лития (7), как пай магния (24) более пая натрия (23), кальция (40) более, чем калия (39) и т. д....

Стр. 168

... Бериллий мы относим к разряду щелочноземельных металлов и придаем его окиси формулу, свойственную окислам этих металлов, т.-е. BeO, как это давно сделал наш русский исследователь соединений этого металла, Авдеев, который

сличил соединения глиция с соединениями магния и устранил прежде господствовавшее мнение о сходстве состава окиси глиция с окисью алюминия, доказавши для этого, что серно-глициновая соль представляет больше сходства с серно-магнезиальною солью, чем с серно-глиноземною солью. Сходство серно-глициновой соли $BeSO^4$ с серномагнезиальной выражается особенно ясно в том, что обе они удерживают весьма энергично последний пай кристаллизационной воды, обе дают с сернощелочными солями двойные соли, содержащие в два раза более, а не в четыре раза более (как для квасцов, то есть глинозема), серной кислоты, чем во взятой сернощелочной соли, притом эти соли изоморфны с солями образованными магнием и сходными с ним металлами (о чем скажем в следующих главах). Этим нарушается сходство глиция с алюминием.

Глава V — «Цинк и кадмий, индий, цериты и гадолиниты»

Стр. 188—194

Индий, In, открыт Винклером во фрейбергской цинковой обманке посредством спектрального анализа, отчего и получил свое название, потому что дает весьма яркие синие спектральные линии при сожигании и накаливании его солей в бесцветном пламени. Индий хотя и летуч, но труднее, чем цинк и кадмий, что уже одно может указать на его несходство с этими металлами, потому что пай его, если он справедливо определен, находится в средине между паями цинка и кадмия, а именно, пай цинка равен 65,2, пай кадмия 112, а пай индия равен 75,6. Отличается индий тем, что его окись не растворяется в аммиаке, как окиси двух предыдущих металлов. Его легко выделить, если обожженную цинковую обманку промывать водою и полученный раствор, заключающий в себе серно-индиевую соль $InSO^4$, разлагать при кипячении металлическим цинком, осаждающим индий из его раствора. Сернистый водород и сернистые щелочи осаждают индий в виде сернистого металла даже в присутствии кислот. Окись индия восстановляется как углем, так и водородом. Но удобнее всего для восстановления служит металлический натрий, при чем, конечно, получается индий с содержанием металлического натрия; но последний легко отделить, промывая водою и потом накаливая до сплавления на воздухе, при чем натрий окисляется раньше индия. В чистом виде этот металл имеет удельный вес 7,42, плавится при 176°, не окисляясь на воздухе; но при повышении температуры покрывается слоем окиси и испаряясь дает бурую окись. Труднее окисляясь, чем цинк и кадмий, выделяясь последним из растворов в металлическом виде, индий однако отделяет еще с кислотами водород, как и цинк, но однако ни уксусная кислота, ни едкое кали на него не действуют, чем и отличается этот металл от цинка. При 300° он образует недокись индия, имеющую состав In^2O, имеющую вид черного легкого порошка, легко переходящего, при дальнейшем накаливании, в окись индия и, подобно другим недокисям металлов, выделяющую с кислотами водород, как самые металлы, так что эта недокись, повидимому, не имеет способности прямо образовать соответственные ей соляные соединения. При дальнейшем окислении получаются различные цветные окиси, повидимому, содержащие смесь недокиси индия с окисью. При прокаливании гидрата окиси, получающегося из соли чрез действие щелочи, получается окись индия InO, имеющая слабый желтый цвет. Щелочи в солях индия производят белый осадок водной окиси, растворимой в едком кали и в едком натре, но не в едком аммиаке. Индий дает в слабокислых или значительно разведенных водой кислых растворах осадок с сернистым водородом, имеющий лимонножелтый цвет; но с сернистыми щелочами он дает осадок белого цвета. Ни одна из солей индия хорошо не кристаллизуется, что и составляет одну из его характеристик и не дозволяет получить этот металл в состоянии, совершенно очищенном от окислов железа, сопровождающих индий.

Другую группу металлов, сходных по всей вероятности с магнием, составляют весьма редкие **церитовые** металлы, входящие в состав немногих только, и то довольно редких минералов.

Металлы, о которых мы хотим теперь сказать, носят в отдельности название: церитовых металлов, куда принадлежат: **церий, лантан и дидимий, и гадолини-**

тов, куда относятся: **иттрий**, **эрбий** и **тербий**. К этой же группе металлов, повидимому, относится и торий, встречающийся впрочем не вместе с предыдущими металлами, тогда как названные шесть металлов, обыкновенно, друг друга сопровождают. Торий более сходен с цирконием и потому будет описан далее.

Но ни один из них до сих пор не исследован с надлежащею полнотою, так что существует много сомнительного относительно их свойств, и даже иногда настает сомнение и в существовании некоторых из этих металлов, как самостоятельных химических элементов, потому что свойства многих из соединений этих элементов столь сходственны между собою, что без полного тщательного изучения нельзя быть уверенным в отсутствии тождества между ними. Таков, например, между ними тербий. Их находят в виде солей фосфорной кислоты и фтористых металлов и в виде кремнеземистых соединений во многих редких минералах, а именно: в церите, монаците, чевкините, гадолините, аланите, эшините и др. Первоначальная обработка этих минералов не представляет чего-либо характерного и будет понятна из знакомства с составом соответственных соединений и с теми приемами, какими сходственные с ними соединения подвергаются переработке на окислы. Так, например, значительное число этих металлов получается в настоящее время из минерала **гадолинита**, находящегося в Швеции и разлагаемого в мелком порошке крепкою серною кислотою, при чем кремнезем остается не растворимым, а металлические окиси, бывшие с ним в соединении, переходят, в состоянии сернокислых солей, в раствор. К смеси раствора таких солей прибавляют щавелевой кислоты, при чем цериты и гадолиниты осаждаются, а большая часть подмесей остается в растворе. Прокаливая образующийся осадок щавелевых солей, получают их окиси, которые уже и подвергают дальнейшему разделению в виде солей. Основное свойство обеих групп этих металлов состоит в том, что они дают сернокислые соли, способные с сернокалиевою солью давать двойные соединения. Это свойство замечается во всех металлах магнезиальной группы, и потому их по справедливости должно отнести к разряду этих металлов. Но до сих пор изоморфизм с магнием для них недостаточно точно доказан. Различие же двух вышеназванных групп этих металлов (церитов и гадолинитов) состоит в свойстве получающихся таким образом двойных солей. Церитовые двойные соли не растворимы в избытке раствора сернокалиевой соли, тогда как гадолинитовые соли растворяются. Впрочем в этом отношении существует разноречие, весьма ясное из того, что в понятии о растворимости, конечно, заключается представление только об относительной степени растворимости. По указаниям одних (Делафонтена), соль тербия трудно растворима в растворе сернокалиевой соли, так что находится вместе с церитами в нерастворимой части. По показаниям же других (как Бунзена и Бара), она растворяется вместе с иттрием. Вследствие этого разноречия даже отрицают существование тербия, как третьего металла из ряда гадолинитов. Вообще говоря, цериты более изучены, чем гадолиниты, тем более, что цериты встречаются и в большем количестве и гораздо чаще и раньше открыты, а именно: в 1809 году Берцелиус открыл церий, а в 1839 году Мозандер открыл лантан и дидимий. Поэтому мы остановимся подробнее над металлами этой группы, а относительно гадолинитов упомянем только о свойствах одного **иттрия**, как более исследованного из этих металлов, заметив, что окись иттрия белого цвета, а окись тербия (считаемая Бунзеном за окись эрбия) розового цвета, окись же эрбия желтого цвета. Характер соединений иттрия и отличие его от некоторых металлов, с ним сходных, определяется следующими важнейшими реакциями. В солях иттрия щелочи дают белый осадок водной окиси, не растворимый в избытке щелочей, чем отличаются и другие гадолиниты от соединений алюминия, цинка и других. Но в этом отношении цериты сходны с гадолинитами. С Na^2CO^3 и со всеми растворимыми углекислыми солями иттрий дает осадок углесоли сходно с другими гадолинитами и церитами. Щавелевая кислота осаждает иттрий из его солей в виде щавелево-иттриевой соли; но из смеси с эрбием и тербием осаждается сперва щавелево-эрбиевая, а потом щавелево-тербиевая, и только под конец щавелево-иттриевая соль. Этим гадолиниты отличаются от глициевых соединений, а также от соединений циркония и многих других металлов. От глициевых соединений их можно отличить еще тем, что безводный хлористый глиций летуч, а хлористый иттрий не летуч. Должно заметить, что раствор нашатыря способен растворить свежеосажденную водную окись иттрия, что свойственно и многим другим водным окисям магнезиальной группы. Вообще говоря, иттрий осаждается из растворов

позднее эрбия и тербия, что и служит вместе с цветом для характеристики этого гадолинита. Так, например, посредством аммиака сперва получается цветной осадок, эрбий и тербий заключающий, а потом бесцветный осадок водной окиси иттрия. Пай иттрия до сих пор весьма сомнителен, что, например, видно из того, что Делафонтен дает пай 74,5, а Бунзен 71,7; Мозандер же дает 64,3. О величине пая эрбия и тербия, конечно, не может быть и речи, если существует даже сомнение в действительном нахождении одного из них. По показаниям Бунзена, пай эрбия, считаемого Делафонтеном за тербий, равен 112,6. Разделение иттрия от эрбия (по Бунзену и Бару) может быть основано на том, что азотнокислые соли обоих при накаливании сперва дают основные соли, [1] а такая соль эрбия трудно растворима, тогда как соль иттрия легко растворяется; соли эрбия, как соли дидимия, дают спектр поглощения, тогда как соли иттрия его не имеют.

Гораздо более исследованы во всех отношениях цериты, тем более, что существует и легкая возможность их отличия друг от друга. **Церий** характеризуется тем в своих соединениях, что его окись легко переходит в высшую степень соединения с кислородом, при чем буреет и желтеет и в безводном состоянии, т. е. после прокаливания, не растворяется ни в слабом хлористом водороде, ни в других водных кислотах, а растворяется только в крепкой серной кислоте, образуя желтокрасный раствор, в котором часть церия находится в состоянии высшей степени окисления, легко выделяющей свой кислород, подобно окиси марганца, с которым, повидимому, церий по многим отношениям сходен. Водная окись церия в присутствии щелочей окисляется хлором, образуя вышеупомянутую степень соединения, тогда как лантан этого не производит, и его окись не дает такой высшей степени соединения, и потому при упомянутой обработке хлором лантан остается в растворе, церий же выделяется из раствора. Прокаленная окись **лантана**, нерастворимая в воде, растворяется весьма легко в слабой чистой азотной кислоте. Зависит это от того, что лантан не дает такой высшей степени соединения, какую дает церий, подобно тому, например, как магний не дает высшей степени соединения, тогда как марганец такую высшую степень соединения образует. **Дидимий**, судя по некоторым сведениям, также дает высшую степень соединения, но должно быть очень непрочную. Его гидрат, розового цвета, отличается очень легко от бесцветного гидрата лантана, и таково же отличие лантановых солей от дидимовых; соли дидимия розового цвета. Отличить лантан от дидимия очень легко на основании не только этого свойства, но и того, что растворы солей дидимия обладают замечательным свойством поглощать некоторые лучи света, вследствие чего дают особый спектр (часть 2-я, стр. 82), чего не производят соли лантана, так что этим весьма чувствительным способом можно пользоваться при разделении каким-либо способом соединений лантана от дидимия. Чтобы узнать присутствие солей дидимия, достаточно иметь хотя слабый раствор этих солей и в обыкновенной стклянке или в пробирной трубке поставить такой раствор пред щелью объективной трубки спектрального снаряда, дающего какой-либо непрерывный спектр, например, от горящей свечи. Тогда лучи света, проходя чрез раствор дидимия, дают спектр поглощения, а потому в непрерывном спектре оказываются черные линии, до того вовсе в нем не существовавшие. Из этих черных линий особенно замечательны своею резкостью две: одна, находящаяся недалеко от места желтой линии натрия, а именно по направлению к оранжевой части спектра, а другая помещается в зеленой части спектра. Разделение лантана от дидимия основывается, между прочим, на свойстве раствора сернолантановой соли, насыщенного при 7°, выделять значительное количество этой соли при нагревании до 40°, что свойственно дидимию только в малой мере и потому, имея смесь сернокислых солей обоих металлов, ее можно разделить, повторяя вышеуказанное разделение несколько раз. Церий можно также, по некоторым показаниям, отделить от лантана и дидимия в виде хромовых солей, смешивая окиси церитов с хромовой кислотой и накаливая такую смесь около 115°.

При обработке водой церий остается в нерастворимом состоянии, лантан же и дидимий переходят в раствор. Из церитов наиболее исследован сам церий. О лантане можно заметить, что его соли бесцветны, но впрочем весьма сходны

[1] Состав этой соли H^3YNO^5 или $YN^2O^6YH^2O^22H^2O$, считая что средняя соль содержит, как соль магния, YN^2O^6.

по реакции с солями церия.[1] Из хлористого церия, смешанного с хлористым калием и нашатырем, Вёлер получил при действии натрия **металлический церий**. Этот последний имеет вид серого металла с оттенком, промежуточным между железом и свинцом. Металл этот мягок, как свинец, удельный вес его при 12° 5,5; при накаливании он окисляется, а в порошкообразном виде загорается даже при слабом нагревании. Воду он разлагает только при температуре кипения и то весьма слабо; но из кислот весьма легко выделяет водород; крепкая же азотная кислота дает бурую его окись. Окись церия, как сказано уже выше, способна окисляться, особенно в водном состоянии или при прокаливании. Образующаяся при этом окись имеет состав $CeOCe^2O^3 = Ce^3O^4$. Такой состав, как мы увидим далее, представляют окислы очень многих других металлов магнезиальной группы; но для последних известна и в отдельности окись состава R^2O^3, для церия же все попытки получить эту окись остались безуспешны. Подобно соответственным соединениям марганца, соединения и все растворы, заключающие вышеназванную высшую степень окисления церия, способны с соляной кислотой выделять хлор и давать соединения, заключающие соль окиси церия CeO. Поэтому соединения бурой окиси церия легко перевести в нормальное соединение окиси церия. Должно заметить, что все растворы, заключающие бурую окись, действуют сильно окислительным образом: переводят, например, соль закиси марганца в перекись ее, хромовую окись в хромовую кислоту, из иодистого калия вытесняют иод, из сернистого водорода выделяют серу и т. д., чем доказывается большое непостоянство этой высшей степени окисления, которая от этого, вероятно, и не получена в отдельном состоянии; соединение же ее с окисью в виде бурой окиси очень постоянно и в отдельном состоянии. Из раствора солей церия, напр., $CeCl^2$, аммиак выделяет белый осадок гидрата окиси церия CeH^2O^2, желтеющий на воздухе. Этот осадок в избытке щелочи нерастворим, так же как и осадок, производимый в солях церия углещелочными солями. Впрочем, избыток углещелочных солей растворяет осадок углецериевой соли. Заметим, для характеристики церия, что фтористый церий нерастворим в воде, а хлористый церий не летуч, что показывает опять сходство этого металла со щелочноземельными металлами.

Церий, лантан и дидимий несомненно чрезвычайно **сходны между собою и** даже находятся в природе во взаимном смешении. При этом они представляют **близкие атомные веса**, а именно, сколько то известно, вероятно не совсем точно, пай церия равен 92, пай лантана 90 (по другим 94), пай дидимия равен 95. Несомненно, что паи их близки между собою, и мы увидим впоследствии еще несколько других примеров этого же рода. Таковы никкель и кобальт, и их паи чрезвычайно близки, родий, рутений и палладий, с одной стороны, иридий, осмий и платина, с другой стороны, представляют также элементы, значительно сходные между собою и имеющие очень близкие атомные веса. Железо и марганец по свойствам близки друг к другу, и паи их также весьма близки. Из этого можно заключить, что в ряду элементов есть два класса, сходственных между собою; в одном классе элементов сходственные вещества представляют постепенное увеличение в атомном весе, сообразно с постепенным изменением в характере и в свойствах соединений. Пример этому мы знаем уже в галоидах, щелочных металлах, в металлах щелочных земель и будем видеть еще над многими другими простыми телами. Другой разряд сходственных элементов характеризуется тем, что при том большом сходстве, какое здесь существует, нет различия или, правильнее сказать, нет значительного различия в величине атомного веса сходственных элементов. Причина различия в первом разряде сходственных элементов весьма понятна из значитель-

---

[1] Весьма было бы интересно подтвердить справедливость того показания, что углебаритовая соль на холоду вполне осаждает соль лантана, что укажет может быть на необходимость изменить формулу, ныне придаваемую солям этого металла, потому что углебаритовая соль осаждает на холоду только окиси, имеющие состав R^2O^3, тогда как лантану, церию и дидимию приписывают в их окисях состав RO, а соли подобных окислов, сколько это до сих пор известно, на холоду не осаждаются углебаритовой солью. Притом замечательно для лантана то свойство, что его водная окись, сболтанная с малым количеством иода, дает сильное окрашивание, подобное окрашиванию, производимому крахмалом. И это показание требует еще подтверждения.

ной разности в весе атомов сходных элементов, но для металлов второго разряда причина замечаемого различия не лежит уже в величине и в весе атома, а конечно в других внутренних различиях материи, входящей в состав атомов таких сходственных элементов, подобно тому различию, какое замечается между изомерными сложными телами. Между последними известна изомерия нескольких родов: один вид такой изомерии, называемый полимерностью, весьма легко понимается, потому что вес частицы полимерных тел не одинаков. Мы видели пример этому в углеродистых водородах, гомологически этилену (часть I, стр. 577), но есть другой род изомерии, называемой метамерностью. Метамерные тела имеют один и тот же вес частицы, но между тем в них распределение частей или атомов внутри частицы, несомненно, не одинаково, потому что их реакции различны, и они распадаются при одинаковом влиянии на различные продукты. Пример этого мы видели в хлористом этилене и хлористом этилидене (ч. I, стр. 566) и в других изомерных соединениях, представляющих различное строение (ч. I, стр. 569). Число подобных примеров в органической химии весьма велико. В сходных по характеру элементах, представляющих близкие атомные веса, мы видим нечто подобное тому, что замечаем в этих метамерных соединениях. Между ними есть метамеры, очень близкие по своим свойствам [напр., CH^3CHCl^2 и CH^2ClCH^2Cl, также уксуснометиловый эфир $CH^3COO(CH^3)$ и муравьинометиловый эфир $HCOO(CH^2CH^3)$], но есть немало и таких, свойства которых значительно различаются [напр., уксусная кислота $CH^3COO(H)$ и муравьинометиловый эфир $HCOO(CH^3)$]. Так и между элементами, имеющими близкие атомные веса. Натрий (23), магний (24), алюминий (27), кремний (28), фосфор (31), сера (32) и др. представляют близкие атомные веса и при этом ясное различие в химическом характере, тогда как церий, лантан и дидимий, так же как железо, марганец, никкель и кобальт, имеют столь же близкие атомные веса и между тем представляют много сходного в своем характере. В особых последующих главах мы увидим более разработанные примеры таких групп, чем та группа церитов, о которой говорили выше.

Глава VI — «Медь и серебро»

Стр. 250—252

... Точные исследования, произведенные Стасом относительно атомных весов названных выше элементов, имеют еще важное значение и для разрешения вопроса о том: действительно ли атомные веса элементов могут быть выражены целыми числами, если за единицу атомных весов принять атомный вес водорода. Прут в начале этого столетия высказал такое предположение и утверждал, что атомные веса элементов кратны с атомным весом водорода. Последующие затем определения Берцелиуса, Пенни, Маршана, Мариньяка, Дюма и в особенности Стаса показали несправедливость этого заключения уже потому, что, напр., для целого ряда элементов оказались атомные веса с дробною величиною, напр., для хлора около 35,5. Мариньяк и Дюма старались найденные числа подвести под другую гипотезу, а именно они стали утверждать, что атомные веса элементов выражаются целыми числами в отношении к водороду или числами, в которые входят простые дробные величины $^1/_2$ и $^1/_4$, но исследования Стаса, произведенные с большею тщательностью, и это последнее предположение отрицают. Даже между паем водорода и кислорода не существует, судя по исследованиям самого Дюма и Эрдмана, того простого отношения, какое стараются придать в смысле **гипотезы Прута**. Ясный смысл этой гипотезы, для подтверждения или опровержения которой произведено было столь много исследований, чрезвычайно важен и заслуживает того внимания, которое ей было придано. Действительно, если бы оказалось, что атомные веса всех элементов могут быть выражены целыми числами по отношению к водороду, или если бы, по крайней мере, они оказались соизмеримыми между собою, то можно было бы с уверенностью утверждать, что элементы, при всем своем материальном различии, образованы одною материею, различным образом сгущенною или сгруппированною в постоянные, неразрушающиеся в наших условиях группы, которые мы называем атомами простых тел. Сперва по-

лагали даже, что простые тела суть не что иное, как сгущение водорода, но когда оказалось, что атомные веса элементов не могут выражаться целыми числами в отношении к атомному весу водорода, тогда можно было однако предположить, что существует некоторая материя, из которой составлены и водород и все другие простые тела. Если бы представляли, что четыре атома этой материи образуют атом водорода, то атом хлора представлялся бы состоящим из 142 атомов этого вещества, вес атома которого равен 0,25. Но в таком случае атомные веса всех элементов должны были бы выражаться целыми в отношении к весу атома этой первоначальной материи. Положим вес атома этой материи равным единице, — веса всех атомов должны выражаться целыми числами m, относительно к этой единице. Атом одного элемента, положим, весил бы m, другого n, но как m, так и n должны были бы быть целыми числами, следовательно атомные веса всех элементов должны бы находиться между собою в простых кратных отношениях, т. е. атомные веса всех элементов были бы соизмеримыми. Но достаточно взглянуть на числа, полученные Стасом, и убедиться в точности его определений, особенно приведенных для серебра, чтобы это увлекательное представление вполне разрушилось. Так что в настоящее время мы должны отказаться от уверенности в сложности известных нам простых тел. Эта уверенность не находит подкрепления ни в известных нам формах превращений (потому что ни разу ни одно простое тело не было превращено в другое простое тело), ни в соизмеримости атомных весов, свойственных элементам. Ее нельзя ни отрицать, ни допускать, по недостатку данных. Мариньяк старался однако пошатнуть заключения Стаса о несоизмеримости атомных весов, предполагая, что в его определениях, как и в определениях всех прочих наблюдателей, вкрались ошибки, вовсе не зависящие от наблюдателя, напр., азотную соль можно представить себе веществом непостоянным, изменяющимся при тех нагреваниях, выпариваниях и пр., которым она подвергается при реакциях для определения веса пая серебра; можно, напр., представить себе, что в азотно-серебряной соли содержится некоторая подмесь, не удаляющаяся никаким способом, можно полагать также, что часть элементов азотной кислоты выделяется при испарении раствора азотно-серебряной соли и при ее сплавлении, и что мы имеем дело не с средней азотно-серебряной солью, а с несколько основною. При этом предположении наблюдаемый пай будет относиться не к действительно определенному химическому соединению, а к некоторой смеси, для которой не существует вполне точных пайных отношений. Такое предположение Мариньяк подтверждает тем, что выводы Стаса и других наблюдателей относительно паев, наиболее точно исследованных, весьма близки к представлению, вытекающему из гипотезы Прута, т.-е. атомные веса близки к соизмеримым. Действительно, напр., пай серебра оказывается равным 107,93, так что только на 0,07 разнится от целого числа 108, которое признается обыкновенно для пая серебра, пай иода оказывается равным 126,85, т.-е. разнится от 127 на 0,15; паи натрия, азота, брома, хлора и лития еще ближе к целым или круглым числам, которые обыкновенно принимаются. Но такое предположение Мариньяка не выдерживает критики, хотя и весьма остроумно. Действительно, если выразить паи элементов, определенных Стасом по отношению к водороду, то близость паев элементов к целым числам уже уничтожается, потому что одна часть водорода соединяется в действительности не с 16-ю частями кислорода, а с 15,96 частями, а потому из вышеприведенных чисел мы получим, принимая $H = 1$, для пая серебра 107,66, для пая брома 79,75, для пая иода 126,53, величины, удаляющиеся уже более от целых чисел. Сверх того, если бы предположение Мариньяка было справедливо, то пай серебра, определенный посредством одной методы, напр., анализом хлорновато-серебряной соли, соединенным с синтезом хлористого серебра, не сходился бы значительно с паем того же элемента, определенным другим путем, напр., посредством анализа иодновато-серебряной соли и синтеза иодистого серебра. Тождество определения паев (понятно в пределе неизбежных погрешностей) было бы невозможно, потому что нельзя предположить одинаковости изменения состава в разных случаях или изменения состава каждый раз в одну и ту же сторону, — в одном случае могла бы получиться основная соль, в другом — кислая соль, и по анализу кислой соли получились бы другие числа, чем по анализу основной соли. Числа бы должны были быть в одном случае более настоящего числа, а в другом менее, в действительности же, как мы видели, получаются числа всегда одного и того же рода, хотя близкие к круглому числу, но всегда меньшие для серебра, чем 108, а именно всегда 107,9, а не 108,05, или

что-нибудь в роде этого. Таким образом соображения Мариньяка не могут служить опорой для оправдания справедливости гипотезы Прута. Из этого не должно выводить, однако, того заключения, что простые тела по своей природе совершенно разнородны и никакой соизмеримости не имеют, потому что такое заключение нет возможности чем-нибудь подтвердить.

Глава VIII — «Аналоги железа: кобальт, никкель, марганец, хром (и уран)»

Стр. 305—307

Если натрий можно считать представителем особого, самобытного ряда простых тел, то в этом значении нельзя отказать и железу. Только его ближайшие аналоги обладают кроме сходства в характере еще и близостью атомных весов. Железо занимает между своими ближайшими аналогами среднее положение как по свойствам и способности давать известные соляные окислы, так и по атомному весу. Мы уже знаем не мало примеров того, что аналоги, представляющие промежуточные веса атомов, имеют и промежуточные свойства, достаточно припомнить F, Cl, Br, *J* или Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, но во всех них паи аналогов весьма различны. А в группе железа они близки. Тем разительнее видеть согласие в изменении свойств (преимущественно химических) с изменением атомного веса. С одной стороны к железу примыкают кобальт (59) и никкель (59,5) — металлы более основного характера, прочных кислот и высших степеней окисления не образующие, составляющие переход к меди (63,4) и цинку (65,2), с другой стороны к железу примыкают марганец (55) и хром (52), дающие и основные и кислотные окислы, составляющие переход к металлам, обладающим кислотными, металлоидными свойствами. Для характера этой группы металлов важно еще и то, что при близком весе атома они имеют и близкие удельные веса, так что и объемы их атомов и частиц их аналогических соединений близки между собою. Однако точных чисел здесь привести почти невозможно. [1] Избираем для самых металлов наиболее достоверные:

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Вес атома . . .	52	55	56	59	59	63,4
Удельный вес .	6,8	8,0	7,8	8,5	8,6	8,8
Объем атома . .	7,6	6,9	7,2	7,0	7,0	7,2

Повидимому с увеличением пая и здесь, хотя мало, но все-таки удельный вес увеличивается, так что сходство свойств здесь находит свое оправдание в близости расстояний атомов (см. начало 6-ой главы) и их веса, то-есть двух главных влияний, от которых и должны зависеть свойства.

---

[1] Так, напр., удельный вес хрома по Рихтеру 5,9, Томсону 5,1, Бунзену 7,0, Велеру 6,8, по Longhlin 6,2. Не менее сомнителен уд. вес марганца. Очень часто не достает наблюдений, достаточно согласных и для удельных весов соответственных соединений этих металлов.

Сходство же названных элементов выражается в следующих свойствах:

Они дают закись RO, основания довольно энергические, изоморфные в своих соединениях с магнезиею, напр., соль RSO^47H^2O сходна с $MgSO^47H^2O$ и $FeSO^47H^2O$, все дают двойные соли, кристаллизующиеся с $6H^2O$, способны давать двойные аммиачные соли и т. д.

Водные закиси Ni и Co довольно постоянны, трудно окисляемы (для Ni труднее, чем для Co, переход к Cu), для Mn и особенно сильно для Cr они окисляемы легче, чем для Fe, и переходят в высшие окислы.

Они образуют также окись вида R^2O^3, притом для Ni, Co и Mn эта окись очень не постоянна и легче раскисляется, чем Fe^2O^3, а для Cr она очень постоянна и составляет обыкновеннейший вид основной окиси. Она изоморфна с окисью железа, дает квасцы, есть слабое основание и т. д.

Co щелочью и кислородом Cr и Mn легче окисляются, чем железо, образуя соль, сходную с железнокалиевою солью, а Co и Ni окисляются с трудом, кислоты их не известны с достоверностью и вероятно будут еще менее прочны, хромовая же очень постоянна.

Если образуются соединения R^2Cl^6 — они летучи, как Fe^2Cl^6. Синеродистые соединения, особенно для Mn и Co, весьма близки к соответственным соединениям железа.

Окислы трудно раскисляются в металл, притом окислы Ni и Co легче, чем Fe, а Mn и Cr труднее, а самые металлы получаются с трудом в чистом виде, способны образовать род чугуна.

Получаемые металлы серого, железного цвета, весьма трудно плавки, но Ni и Co все же плавятся в горнах, легкоплавче железа, тогда как хром труднее плавится, чем платина (Девилль).

Металлы эти разлагают при накаливании воду, ржавеют, притом Ni и Co труднее Fe, а Cr и Mn легче, кислоты разлагают, отделяя водород.

Соединения всех этих металлов окрашены в различные, иногда, особенно же высшие степени окисления, в яркие цвета. [1]

Вот сколь много общего и последовательного представляют эти металлы. При том они и в природе часто встречаются вместе. Повсюду почти марганец сопровождает железо, а железо составляет примесь марганцовых руд. Хром находится преимущественно в виде хромистого железняка, то-есть особого рода магнитной окиси, где Fe^2O^3 заменено Cr^2O^3. [2] Никкель и кобальт столь же неразлучные спутники,

[1] Повидимому высшие степени окисления имеют обыкновенно цвет, приближающийся к красному более, чем низшие степени. Низшие окиси зеленоватого, высшие желтого, красного цветов. Окрашенные окислы образуются также металлами платинового ряда, сходными во многих других отношениях с металлами железной группы. Ампер в 20-х годах отделил эти металлы в особую группу, названную им Chroicolytes; кроме того он отличил группы Gazolytes и Leucolytes.

[2] Здесь нелишнее заметить, что титан (пай 50) и ванадий (пай 51) также спутники железа, но их выгоднее причислить к другим группам, их соляные окислы иного характера. Марганец и хром составляют переход от железа к ванадию и титану. Идя от меди к титану, мы встречаем в порядке элементов, последовательно расположенных по величине атома, элементы, легче и легче образующие высшие продукты окисления (11—46), обладающие меньшим основным и большим кислот-

как железо и марганец. Сходство их простирается даже до столь отдаленных свойств, каковы магнитные. В ряду этих металлов находятся наиболее магнитное железо, Ni и Co и соединения их, даже для хромовых соединений известна магнитная окись, какой не знают в других рядах.

При всем этом сходстве каждый из четырех ближайших аналогов железа имеет настолько самостоятельных особенностей и применений в практике, что настоит необходимость описать их в отдельности, но заметим, что при этом мы будем обращать преимущественное внимание не столько на признаки сходства, сколько на признаки различия и на те соединения этих элементов, которые нашли практическое применение, потому что изложенное обобщение свойств уже достаточно выставляет меру сходства описываемых элементов между собою.

Стр. 336—338

... Это сличение ясно показывает, что физический и химический характер соединений определяется преимущественно *числом* и, если можно так выразиться, состоянием [1] элементов в соединениях, а не качеством элементов в отдельности,

---

ным характером. Здесь то же, что замечено было при сравнении Na и Mg, K и Ca, но только в обратном отношении: высший атомный вес влечет способность к образованию низшей степени окисления и придает более основных свойств, — там обратно. В доказательство общности этого явления можно привести примеры из других групп. Церий, лантан и дидимий имеют близкие атомные веса, как Fe, Co, Ni, и пай Ce меньше (92) паев La (94) и Di (95), как Fe меньше Co и Ni, и церий оказывается также более способным к окислению, чем La, а Di еще менее, точно как Fe, Co и Ni. Паи и соединения палладиевых (104—106) и платиновых (197—199) металлов недостаточно известны и столь близки между собою, что нет возможности проверить применимости указанного здесь отношения к этим аналогам. Обратим внимание и на то еще, что группа железа имеет паи немногим меньшие, чем $^1/_2$ пая церитов и палладия, а группа платины представляет величину паев вдвое почти большую, чем у церия и палладия. Нельзя думать, что такие отношения случайны. Замечая и исследуя их, можно надеяться добраться до понимания причины аналогий.

[1] Не употребляю здесь слова «строение», потому что оно уже имеет определенный смысл. Под этим словом подразумевают, если можно так выразиться, известное статическое состояние атомов, проявляющееся и в реакциях; т.-е. известное положение друг к другу атомов в частице. Под словами «состояние элементов» я желаю выразить совокупность условий, в каких находится атом, т.-е. и его положение в отношении к другим и его род движения. Шпату и арагониту мы не имеем права придать различное строение, но несомненно, что состояние атомов в них не одинаково. В частном примере $KClO^4$ и $KMnO^4$ должно представить не только соединениями, в которых отношение и положение хлора и марганца к кислороду и калию одинаковы, но и формы движений соответственных атомов в частице одинаковы, хотя в других случаях между марганцовыми и хлорными соединениями нет этого сходства. Вот факт, уясняющий, по моему мнению, эти сложные отношения; объем атома хлора (27) гораздо более, чем марганца (= 7, сравни стр. 241 и 305), а между тем объем хлорнокалиевой соли (54,6) меньше, чем марганцовокалиевой соли (58,3). Значит свободный марганец и свободный хлор иначе относятся к названным солям — отдельные простые тела весьма различны, а их соединения аналогичны. Таково же отношение хрома и серы, серы и угля и целого ряда других подобных аналогов. При образовании хлорнокалиевой соли произошло общее значительное сжатие, п. ч. уже калий занимает объем 45 да хлор 27, а кислорода по крайней мере объем 55—39 = 16 (объем $KClO^4$ —

потому что марганец по своему характеру в отдельности представляет вполне металл, сходный с описанными ранее, и потому можно было бы ожидать только одного подобия его с железом, магнием и сходными с ними, но отнюдь не аналогии между его соединениями и соединениями серы и хлора, не имеющих металлических свойств. Резкий металл в низших степенях окисления, марганец, сделался как бы металлоидом в высших степенях окисления. Это тем разительнее, что марганец в то же время сам способен соединяться и с серой, и с хлором и потому, придерживаясь того мнения (часть I-я, стр. 287 и др.), что химические соединения определяются полярным различием соединяющихся веществ, нельзя было бы никак ожидать сходства, ясно проявляющегося в марганце, с одной стороны — с Na, Ca, Mg, а с другой — с S, Cl. Приведенные факты по своему существу и по своему влиянию на ход химических представлений аналогичны с тем замещением водорода *хлором, которое называется металепсиею, которая столь много влияла на* развитие химии. Хлор и водород также могут соединяться между собою и в то же время заменять друг друга, не изменяя основного характера, а в других случаях определять весьма значительную разность свойств. Так точно марганец и хлор способны взаимно соединяться, способны и заменять друг друга, а в других случаях — определять значительные разницы в свойствах своих соединений. Можно поэтому даже представить себе, что в хлорной кислоте хлор имеет металлический характер, так как он заменяет марганец, а этот последний способен заменять водород. Но здесь мы встречаемся с другим еще более важным обстоятельством: атом хлора заменяет атом водорода и атом марганца; можно было бы думать, что атом марганца будет заменять атом водорода. Но таких-то соединений (Mn^2O — H^2O, MnCl — HCl, $MnNO^3$ — HNO^3) марганец именно и не образует; в закиси и ее солях марганец заменяет 2 пая водорода воды и кислоты ($MnCl^2$ — H^2Cl^2, MnO — H^2O, $MnSO^4$ — H^2SO^4); в это же время атом марганца соединяется с 2 паями хлора, а потому его должно считать элементом двуатомным, а между тем *он заменяет и 1 атом хлора, след.: действует как элемент одноатомный.* Содержа в перекиси марганца 2 пая кислорода, он реагирует как элемент 4-атомный, подобно углероду и олову, а в солях марганцовистой кислоты он действует как сера, которую всего скорее можно считать как элемент шестиатомный. Поэтому этот элемент можно считать единовременно и одноатомным в солях марганцовой кислоты, и двуатомным в солях закиси марганца, и, пожалуй, трехатомным в окиси Mn^2O^3, и четырехатомным в перекиси, и шестиатомным в марганцовистой кислоте. Из всего этого можно вывести несомненное заключение о том, что установить атомность элемента, т.-е. определить количество сродств, которыми он обладает, и тем предугадать его определенные аналогии — не только невозможно, но вероятно и совершенно ошибочно. Многочисленные примеры ясно показывают, что аналогии элементов проявляются иногда в немногих только соединениях их; при одинаковом численном атомном составе можно уже всегда ожидать аналогии свойств, изоморфизма и других видов сходства в свойствах и изменениях, хотя, конечно, не всегда аналогические по составу соединения имеют и аналогические реакции.

Стр. 381—384

... В группу железа обыкновенно включают **уран** U = 120, потому что этот довольно редкий в природе металл образует закись UO и окись U^2O^3, как элементы железной группы; притом оба окисла дают соответственные соли с кислотами, а закись окислением легко переходит в окись. Сверх того металлический уран

KCl), а потому сумма объемов по крайней мере 89, а происшедший объем 55. В то же время атомы каждого отдельного элемента раздвинулись (стр. 202 и 241), пришли в напряженное состояние, образовав эту непостоянную соль. Раздвигание атомов марганца, когда он дал марганцовокалиевую соль, еще больше, а сжатие, происшедшее со всею массою элементов, здесь меньше, чем в предшествующем примере. Оттого-то неодинаковые, неаналогические элементы могли дать сходные соединения. Раздвинутые друг от друга атомы марганца, могли уподобиться по своему влиянию атомам хлора.

имеет плотность 18,4, а вес атома 120, а потому объем его атома равен 6,5, и таким образом объем его атома близок (стр. 305) к тому, какой имеют металлы железной группы (около 7). Его окислы и соли окрашены, как у всех других элементов железного ряда. Но при этом сходстве с элементами железной группы уран представляет и не мало отличительных признаков, заставляющих с осторожностью допускать сближение его с железом. Так, напр,, уран образует весьма постоянную окись, но не дает соответственного ей хлорного урана U^2Cl^6, а в тех обстоятельствах (при накаливании окиси урана в смеси с углем в струе сухого хлора), в которых можно было бы ожидать образования этого соединения, он дает хлористый уран UCl^2, [1] характеризующийся летучестью, не свойственною в такой мере ни одному хлористому металлу RCl^2 этой группы, хотя и сходный, относительно способности окисляться и по реакциям, с хлористым хромом. Эта летучесть UCl^2 тем замечательнее, что пай и плотность урана высоки и выше, чем у аналогов железа. Сверх того при действии водорода хлористый уран UCl^2 лишается части содержащегося в нем хлора, образуя низшую степень соединения, что опять не свойственно ни одному из описанных хлористых металлов. Притом он теряет не половину хлора, как двухлористая медь, а меньше половины. Окись урана U^2O^3 гораздо легче, чем окиси железа и его аналогов, соединяется с основаниями, образуя при этом род солей; так в солях окиси урана едкие щелочи производят осадок не гидрата окиси, а уранощелочной соли. Напр., едкое кали дает осадок $K^2U^4O^7$, не растворимый в воде и употребляющийся, как и соответственные ему соединения, как желтая краска, и в особенности, как подмесь к стеклу, окрашивающемуся от окиси урана в весьма характерный зелено-желтый цвет. [2] Если присовокупить к этому, что металлический уран [3] обладает чрезвычайно большим удельным весом, несвойственным металлам железной группы, но только таким немногим металлам, как золото и платина, и сверх того заметить, что окись урана не дает нормальных средних солей U^2X^6, какие образуют окиси других металлов железной группы, а только соответствующие основным их солям $U^2O^2X^2$, то причисление урана к железной группе становится во многих отношениях сомнительным. Если сохранить для урановых соединений те формулы, которые им придал Пелиго, то уран скорее представляет и по физическим признакам, и по кислотному характеру своей окиси более значительное сходство с такими тяжелыми металлами, как металлы, сходные с платиною, а может быть в определении величины его атома существует и неверность. Может быть вес атома урана должно увеличить в два раза, потому уже, между прочим, что столь тяжелые (плотность 18,4) металлы, как уран, встречаются только между имеющими большой атомный вес. Примером слу-

---

[1] Хлористый уран представляет одно из весьма замечательных соединений. Он притягивает чрезвычайно легко влажность, растворяется в воде с нагреванием, имеет металлический отблеск и весьма красивый зелено-красный цвет, образуя раствор также весьма красивого зеленого цвета, дающий, по моим наблюдениям, весьма замечательный по разнообразию и резкости спектр поглощения. Он есть весьма деятельный восстановитель.

[2] Урановое стекло, употребляющееся иногда для украшений, задерживает фиолетовые лучи, как и другие соли окиси урана, т.-е. обладает спектром поглощения, в котором не достает фиолетовых лучей. Поглощенные урана изменяют показатель преломления и рассеиваются в виде зелено-желтых лучей, оттого соединение окиси урана, помещенное в фиолетовую часть спектра, светит зелено-желтым светом, что и составляет один из лучших примеров (другой составляет раствор сернокислого хинина) явлений флуоресценции лучей света; прошедшие чрез урановые соединения лучи света не содержат химических лучей и тех, которые возбуждают явления флуоресценции, как показали исследования Стокса. Урановые соединения, удерживая таким образом химические лучи, содействуют химическому изменению смешанных с ними веществ. Оттого урановые препараты употребляются и в фотографии.

[3] Металлический уран приготовлен Пелиго, исследовавшим и многие другие соединения урана. Для этого хлористый уран UCl^2 смешивается с NaCl и KCl и металлическим Na, накаливается в тигле, получается порошок, который в сильном жару сплавляется в сплошной металл. Уран разлагает кислоты, выделяя водород.

жит платина, осмий и иридий. Их атомный вес около 197, их плотность около 22. С ними сходны палладий, родий и рутений, их плотность около 11, а вес атома около 105. Уменьшилась плотность, убавился и вес атома. Уран стоит повидимому в таком же отношении к элементам железного ряда, как Pt к Pl, его пай (120) и его плотность в два слишком раза более, чем железа и его аналогов. Но если пай урана близок в то же время к паю палладия, родия и рутения, то плотность в два раза почти более. Свинец (плотность 11,3), ртуть (13,6), золото (19,3) и некоторые другие, имеющие значительную плотность, имеют в то же время и большой вес атома, а именно около 200. Если вес атома урана увеличить в два раза и положить U = 240, то окись урана UO^3 окажется аналогом SO^3, CrO^3, а закись UO^2 аналогом SO^2, TeO^2, SnO^2, тогда станет понятным: 1) отсутствие UCl^6, как нет $CrCl^6$, $TeCl^6$ и т. п., 2) летучесть UCl^4, сходственная с летучестью $SnCl^4$ и т. п., 3) способность давать низшую степень соединения с хлором, п. ч. и $TeCl^4$ также теряет часть хлора, 4) неспособность окиси урана давать квасцы, какие образуют аналогические окиси, 5) слабые кислотные свойства окиси урана UO^3, подобно CrO^3, TeO^3, 6) основные свойства того же окисла. Последнее замечается при переходе от SO^2 (S = 32) к SeO^2 (Se = 79) и к TeO^2 (Te = 128). При малом атомном весе в SO^2 нет и следов основных свойств, при значительном весе теллура в его окисле TeO^2 уже обозначена слабая способность соединяться с кислотами и свойства слабой кислоты. В окисле урана UO^2 эти особенности должны быть еще более развиты, так как при высказанном предположении его атомный вес весьма велик (240). Но для того, чтобы такое предположение об атомном весе урана подтвердить или опровергнуть, необходимо было бы: 1) определить плотность паров летучего хлористого урана, которая может быть UCl^2 (U = 120) или UCl^4 (U = 240), 2) изучить низшую степень соединения урана, 3) определить теплоемкость самого металла и его соединений, 4) изучить формы кристаллических соединений закиси урана и т. п. Пока это неизвестно — нельзя утверждать аналогичность окиси урана с Fe^2O^3, Cr^2O^3, Al^2O^3 и т. п. или с SO^3, CrO^3, FeO^3 и т. п. Отсутствие в уране способности к дальнейшему окислению и известная теплоемкость закиси урана скорее говорят в пользу последнего предположения. Реньо определил теплоемкость закиси урана = 0,062. Придавая ей формулу UO, то-есть считая уран аналогом железа и закись урана аналогическою его закиси, получим теплоемкость частицы = = 136. 0,062 = 8,4; частичная же теплоемкость MgO = 9,8, ZnO = 10,1, HgO = = 11,2, PbO = 11,4. По величине пая U стоит между Zn и Hg, а потому можно бы ждать (гл. 3) для нее теплоемкость частицы около 10,5, следовательно мало вероятия, чтобы формула закиси урана была U. Если урану придать атомный вес U = 240, то состав закиси будет UO^2, а частичная теплоемкость 16,9. Зная, что частичная теплоемкость MnO^2 = 13,8, SnO^2 = 14,0, $PbCl^2$ = 18,5, PbJ^2 = 19,7 и замечая, что вес частицы UO^2 = 272 больше, чем SnO^2 = 150 и меньше, чем $PbCl^2$ = 27, видим, что по величине теплоемкости закись урана скорее подходит к числу соединений с 3-мя, чем с 2-мя атомами, а потому формула UO^2 и атомный вес U = 240 приобретают большую вероятность. Однако мы удерживаем общепринятый атомный вес урана (U = 120), потому что выставленные здесь причины недостаточно сильны для окончательного принятия удвоенного атомного веса урана. После этих замечаний опишем способы обработки урановых руд, соединения его с кислородом, исходя из окиси U^2O^3, как обыкновеннейшей степени окисления этого металла.

Глава IX — «Сера и соединения ее с металлами»

Стр. 393—398

В качественном и количественном отношениях сера имеет при значительной степени различия и некоторое сходство с аналогами железа — Cr и Mn. Правда она не образует оснований, но высшие степени окисления металлов железной группы также не имеют основных свойств. MnO^2 есть окисел безразличный, а CrO^3 кислотный, для серы же

SO^2 и SO^3 суть окислы кислотного характера, окисел же вида SO в отдельности неизвестен. [1] Сходство серы с описанными металлами и проявляется именно в том, что для нее, как и для этих металлов, окисел RO^3 есть ангидрид кислоты. Соли хромовой кислоты даже изоморфны с солями серной кислоты. Не образуя основного окисла RO, сера и не действует на кислоты, не освобождает из них водорода. Уже поэтому явственно ее отличие от настоящих металлов. Оно возрастает при сличении свойств окислов серы: SO^2—газ, SO^3—тело легко летучее. Окислы настоящих металлов с такими свойствами неизвестны. Но окислы селена и теллура, сходных с серою, представляют переход к соответственным соединениям металлов. Отличие серы от металлов проявляется особенно ясно еще и в том, что она соединяется с металами и с водородом, тогда как описанные металлы (кроме сплавов) таких соединений не дают. Но и это различие не абсолютно. Теллур, мышьяк и сурьма, по внешнему виду и по способности давать слабые основания, также металлы, притом сходные отчасти с описанными, но между тем они соединяются с водородом и так же как сера дают при этом газообразные вещества, а мышьяк и теллур способны сверх того давать и соединения с другими металлами, нередко даже изоморфные с соответственными соединениями серы. Ясное различие во многих химических признаках серы и металлов стоит без сомнения в связи с различием физических свойств, столь резко отличающих серу от металлов.

Сера, по свойствам не металл — металлоид: не имеет блеска, не проводит электричества, плохой проводник и для тепла, зато прозрачна,— все свойства, не принадлежащие металлам. Однако разность серы от металлов отчасти исчезает, когда она взошла в аналогические соединения. Достаточно напомнить, что сернистые металлы нередко имеют металлический блеск и весь вид, подобный металлическим сплавам и что свойства солей хромовой, молибденовой и др. металлических кислот близки к свойствам соответственных солей серной кислоты.

Сера в то же время представляет качественное и количественное **сходство с кислородом**, что мы и выставим вслед за этим, а теперь заметим, что сера приобретает особый интерес именно потому, что представляет элемент, сходственный с разнообразными другими, [2] и замечательна разнообразием в составе своих соединений.

---

[1] Водородисто-сернистая кислота H^2SO^2, о которой будем далее говорить, есть повидимому гидрат, соответствующий этому окислу. Это вероятно одноосновная кислота (подобно PH^3O^2), хотя в ней два водорода — намек на некоторую степень основных свойств этой формы окисления серы. Ближе всего H^2SO^2 подходит повидимому к муравьиной кислоте H^2CO^2, а тогда SO должно уподобить CO.

[2] Особенно явственно проявляется переходный характер серы в металлоорганических соединениях. Не останавливаясь на этом обширном предмете, рассматриваемом органическою химиею, считаем достаточным для нашей цели сравнить физические свойства этиловых соединений ртути, цинка, серы и кислорода. Они имеют общий состав $(C^2H^5)^2R$, где R= Hg, Zn, S и O. Все они летучи: меркурэтил $Hg(C^2H^5)^2$ кипит при 159°, уд. вес его 2,444, объем частицы $= \frac{258}{2,44} = 106$; цинк-этил кипит при 118°, уд. вес 1,182, объем 101; сернистый этил $S(C^2H^5)^2$ ки-

Между настоящими металлами, окислы которых образуют основания, мы видели в предыдущем изложении металлы, причисляемые к разряду одноатомных и двуатомных, то-есть способных заменять один или два пая водорода в воде для образования своей постоянной окиси. В таком же отношении находятся между собою и некоторые металлоиды, вступающие в соединение с водородом, образующие с кислородом ангидриды кислот и не представляющие притом и других металлических свойств. Галоиды суть представители одноатомных неметаллических элементов, атомы их соединяются с одним атомом водорода, они заменяют этот последний элемент также пай за пай. Те же элементы, к которым мы перейдем теперь, подобны кислороду относительно способности соединяться **с двумя паями водорода**, а также по способности соединяться со всеми почти металлами; кислородные их соединения не имеют основного характера или этот последний чрезвычайно слабо развит, а напротив того представляют свойства кислотных ангидридов подобно окислам галоидов. Считают их двуатомными элементами подобно кислороду, хотя они и не способны прямо заменять водород, а потому эквивалентность их с водородом не может быть установлена, как для настоящих металлов и галоидов. Судят же о двуатомности их на основании одной только способности их соединяться с двумя паями водорода и образовать соединения, сходные с водою. Точно так как вода составлена из H^2O, точно так составлены сернистый, селенистый и теллуристый водороды H^2S, H^2Se и H^2Te. Притом и в различных гидратах, образованных этими элементами, находится обыкновенно два пая водорода, например, хоть бы в серной кислоте H^2SO^4, тогда как в гидратах кислот, образованных галоидами, находится один пай водорода, например, в хлорноватой кислоте $HClO^3$. Впрочем, судя по тому, что сера и сходные с нею элементы способны образовать кислоты такие, как серная, можно вывести и другое заключение, а именно: считать серу элементом шестиатомным, потому что в серной кислоте водород заключается в виде водяного остатка (потому что его можно заменить хлором, остатком аммиака и т. д., как во всех гидратах). Следовательно, она имеет состав $SO^2(HO)^2$, а потому один атом серы в серной кислоте соединен с двумя двуатомными остатками кислорода и с двумя одноатомными водяными остатками. В этом смысле медь в солях закиси одноатомна, в солях окиси двуатомна, хром в солях закиси двуатомен, как кальций, в солях окиси трех-, четырех-, пяти- или шестиатомен, [1] в хромовой

пит при 90°, уд. вес 0,825, объем 107, эфир простой или кислородистый этил $O(C^2H^5)^2$ кипит при 35°, уд. вес 0,736, объем 101; прибавим еще, что самый этил $(C^2H^5)^2 = C^4H^{10}$ кипит около 0°, уд. вес около 0,62, объем около 94. Таким образом замена Hg, S и O почти не меняет объема, несмотря на разность весов, физическое влияние, если можно так выразиться, этих столь различных элементов при громадной разности в весе атома, почти одно и то же.

[1] Если R трехатомен (напр., хотя бор), то он может образовать окисел R^2O^3, как также в том случае, когда он одно- (хлор), дву- (железо), четырех- (углерод), пяти- (азот) и т. д. атомен. Окислы, существующие или могущие существовать — это ясно доказывают. Из этого ясно, что учение об атомности элементов не дает возможности знать формы окисления.

кислоте пожалуй шестиатомен. Впрочем, представим ли мы себе серу двуатомной или шестиатомной, мы не достигнем какой-либо выгоды относительно понимания обыкновеннейших ее соединений. Притом во всем учении об атомности элементов существует, как мы уже высказали несколько раз, много шаткого, а потому над понятием об атомности этого и других элементов мы не будем долее останавливаться, а постараемся только указать то место, которое занимает сера и ее аналоги в ряду других элементов.

Химический характер серы определяется прежде всего тем, что она способна соединяться с водородом и образовать весьма мало прочную и мало энергическую кислоту, сходственную с одной стороны по атомному составу с водой, а с другой стороны с галоидными кислотами по способности давать солеобразные соединения. Соли, отвечающие этой кислоте, будут сернистые металлы, как воде отвечают окислы или хлористому водороду хлористые металлы. Но с первыми сернистые металлы более сходны, чем со вторыми, что видно не только в составе их RnS и RnO, но и в большинстве их свойств. Металлы щелочей, дающие растворимые окислы, дают и растворимые сернистые металлы, тяжелые металлы дают и кислородные и сернистые соединения, в воде растворимые. Между сернистыми металлами и металлическими окислами замечается сходство не только относительно состава, но и в отношении к химическому характеру, т.-е. к химической функции образованных таким образом соединений. Окислы, мы знаем, способны взаимно соединяться и потому разделяются на безразличные, основные и кислотные. Точно так же можно делить и сернистые металлы, потому что многие из них способны соединяться между собою и образовать солеобразные вещества, которые будут отличаться от кислородных солей точно так же, как сернистый водород отличается от воды, т.-е. кислород в них будет замещен серою. Так, например, известна весьма хорошо образованная, растворимая и кристаллическая соль, имеющая состав K^2CS^3, сходственная с углекалиевою солью K^2CO^3. Существуют также, например, K^2S, KHS, Sb^2S^5 и др., отвечающие подобным кислородным соединениям K^2O, KHO, Sb^2O^5. Такие соли и окислы, заключающие вместо кислорода серу, мы будем называть **тиосоединениями**. Тиосоединения в отличие от соответственных кислородных представляют менее ясно развитый характер оснований, кислот и солей. Соединения этого рода менее прочны, чем соответственные соединения кислорода. Их можно бы рассматривать как двойные соли, если на сернистые металлы смотреть как на соли, отвечающие кислоте H^2S, а потому такие тиосоединения составляют переход от солей к двойным солям, какими, например, считают K^2Cl^2, $MgCl^2$, (NH^4Cl), $SnCl^2$ и др. Очевидно, что по существу дела здесь опять нельзя провести резкой границы.

Сущность дела, по моему мнению, здесь в том, что элементы, соединяясь с Cl, выделяют большую часть энергии, заключавшейся в них и хлоре до соединения, при соединении же с S часть химической энергии остается, а при окислении остается еще большая часть этой энергии. Оттого окислы еще взаимно соединяются, тогда как хлористые

соединения очень редко и слабо, сернистые занимают между ними средину. В этом смысле, как и по всему современному учению о солях, нет резкой границы между солью, щелочью и кислотою: это соединения одного общего типа.

Итак в сере и сходных с нею элементах замечается сходство и с металлами, и с галоидами, и с кислородом. Но при этом **сера соединяется как с металлами, так и с галоидами и с кислородом** и притом с кислородом образует соединения чрезвычайно прочные, в особенности в состоянии солей. Вот это-то и составляет характеристическую особенность серы. Если по характеру кислород и хлор сходны, то их соединения мало прочны. Если калий сходен с натрием, то он или не образует с ним соединений или образует весьма не прочное, мало измененное по характеру соединение, тогда как сера, столь сходная с кислородом, соединяясь с ним, выделяет значительное количество тепла и образует вещество, не отвечающее первоначально взятым телам, тогда как сплав калия и натрия имеет все первоначальные свойства взятых элементов. Конечно и хлор соединяется с иодом, но хлористый иод, как мы видели, непостоянен, реагирует в большинстве случаев подобно взятым элементам, тогда как окислы серы представляют характерные ангидриды кислоты, имеют реакции, незамечаемые ни в самой сере, ни в кислороде. Эти особенности серы придают ей тот неопределенный характер, по которому Берцелиус называет ее амфидным телом и по которому изучение ее имеет особый самостоятельный интерес. Ради этого мы остановимся долее на соединениях серы, чем многих других элементов. Это оправдывается ещё и тем, что сера и ее соединения весьма распространены в природе и практике.

Заметим еще некоторые факты, указывающие сходство серы с кислородом: сернистый ангидрид SO^2 составлен подобно озону, в котором заключается OO^2. Соответственно серно-натровой соли Na^2SO^4 существует сходная во многих отношениях с нею серноватисто-натровая соль $Na^2S^2O^3$, в которой один пай серы заменил один пай кислорода. Пятисернистые щелочные металлы, напр., Na^2S^5, могут быть рассматриваемы, как сернощелочные соли, в которых весь кислород заменен серой. Физические свойства соединений серы не противоречат, а даже подтверждают часто высказываемое мнение о точной аналогии между кислородом и серой, хотя, повидимому, они служат для отрицания такой аналогии. В самом деле, сера при обыкновенной температуре есть тело твердое, даже почти совершенно нелетучее, тогда как кислород есть газ, до сих пор не сгущенный, а между тем сернистый водород есть тело газообразное, тогда как вода, составленная сходно с ним, при обыкновенной температуре есть жидкость. Последнее отношение замечается в большинстве сернистых соединений, обыкновенно более летучих, чем соответственные соединения кислорода. Так, например, спирт C^2H^6O кипит при 78°, а меркаптан C^2H^6S кипит при 36°. Впрочем, обыкновенный эфир $(C^2H^5)^2O$ кипит при 35°, а сернистый этил $(C^2H^5)^2S$ кипит около 90°. Во всяком случае не существует значительной разницы между физическими свойствами сернистых и соответственных им кислородных соединений, что можно видеть разительнее всего при сравнении свойств солей серной и серноватистой кислот, которые нередко даже изоморфны между собою. Если же при этом сходстве в свойствах соединений существует значительная разность между свойствами свободной серы и свободного кислорода, то это легко объясняется из того различия, которое замечается в атомном составе частиц этих элементарных тел. В частице серы при низкой температуре заключается [1] шесть атомов, а в частице кислорода, в обыкновенном его видо-

[1] По крайней мере, судя по определениям, сделанным выше 600°.

изменении, два пая кислорода. Если бы существовала при обыкновенной температуре частица кислорода, заключающая шесть атомов кислорода, по всей вероятности, такой кислород представлял бы такое тело не летучее или трудно летучее, какова и сера. Эта последняя при высоких температурах около 1000° имеет частичный состав, такой же, как и кислород S^2, и этим подтверждает вновь ту аналогию, которая существует между кислородом и серой, особенно вследствие того, что при повышении температуры видоизменение, заключающее много атомов в частице, переходит в другое видоизменение, содержащее меньше атомов в частице, совершенно точно так же, как при повышении температуры озон O^3 переходит в обыкновенный кислород O^2. Однако же здесь замечается и некоторое различие, а именно то, что озон, перейдя при обыкновенной температуре в обыкновенный кислород, при охлаждении остается уже обыкновенным кислородом, тогда как сера S^6, перейдя при высокой температуре в S^2, при охлаждении снова переходит в обыкновенное видоизменение S^6.

Если обратить внимание на указанное выше сходство серы с кислородом, и поставить их вследствие этого в одну группу, как хлор ставится в одну группу со фтором или натрий с калием, то получится такое же явственное соотношение в величине атомных весов этих сходственных не металлических элементов, какое мы замечали уже ранее в ряду настоящих металлов. Действительно, пай хлора (35,5) немногим более пая серы (32), точно так же, как пай фтора (19) немногим более пая кислорода (16). Атомные веса селена и теллура, представляющих значительное сходство с серой, находятся в таком же отношении к паю серы, в каком паи брома и иода стоят по отношению к паю хлора. Для указания этого достаточно следующего сопоставления: F = 19, O = 16; Cl = 35,5, S = 32; Br = 80, Se = 79,4; J = 127, Te = 128 (?).

Глава XII — «Аналоги серы: селен и теллур, молибден и вольфрам»

Se = 79,4; Te = 128?; Mo = 96, W = 186

Стр. 528 — 532

В группе галоидов мы видели четыре очень сходных элемента, F, Cl, Br, J, такое же число ближайших аналогов встречаем и в группе кислорода; потому что к ней кроме серы относятся еще селен и теллур O, S, Se, Te. Эти две группы чрезвычайно близки между собою по отношению в величине весов атома, также и по способности тел обеих групп соединяться с металлами. Пай фтора (19) немного более пая кислорода (16), точно так же пай хлора (35) более пая серы (32) и пай брома (80) более пая селена (79). Что касается до пая теллура (128), то по ныне известным наблюдениям он больше пая иода (127), а не менее, как для остальных аналогов двух упомянутых групп; но так как определение величины его было произведено только двумя исследователями, и притом очищение теллуровых соединений весьма затруднительно (так как только немногие из них кристаллизуются), потому весьма вероятно, что пай теллура определен не точно и может быть в действительности менее пая иода, что и желательно было бы показать рядом новых исследований. Сопоставление атомных весов элементов двух названных групп прямо указывает то отношение, какое здесь существует.

F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?

Явственная аналогия и определенная мера различия, известные нам для членов группы галоидов, повторяются в такой же степени и для элементов описываемой группы. Это можно видеть, сравнивая отношения фтора и хлора с отношением кислорода и серы, а также, если еще не в большей мере, из сравнения отношений хлора к брому и иоду, с одной стороны, и отношение серы к селену и теллуру, с другой. Аналогия выражается в обоих случаях образованием соединений аналогических и по атомному составу и по изоморфизму, а также и по химическим свойствам. Так галоиды соединяются с одним паем водорода, а тела описываемой группы с двумя паями водорода, образуя H^2O, H^2S, H^2Se, H^2Te. Водородистые соединения селена и теллура суть такие же кислоты, как и H^2S, но кислотный характер их еще недостаточно ясно определен, чтобы можно было судить о степени относительной энергии этих соединений. Известно впрочем, что селен прямо, при простом накаливании в струе водорода, с ним соединяется; но водородистый селен подвергается еще более легкому разложению от действия жара, чем сернистый водород, а относительные свойства теллуристого водорода совсем не исследованы. [1] Даже в физических свойствах H^2Se и H^2Te видно разительное сходство со свойствами H^2S; это суть газы такие же, как и сернистый водород, имеющие запах такой, как и сернистый водород, растворимые, как и он, в воде, образующие с щелочами солеобразные тела, осаждающие металлические соли, получающиеся через действие кислоты на металлические соединения этих элементов, и т. д. Селен и теллур, как и сера, дают две нормальных степени соединений с кислородом, обе кислотного характера, прямо происходит только форма, соответственная SO^2, т.-е. селенистый SeO^2 и теллуристый TeO^2 ангидриды. Оба последние суть тела твердые, получающиеся при горении самих элементов и при действии на них окисляющих веществ. Они образуют мало энергические кислоты, однако с ясными свойствами двуосновных кислот; однако в физических свойствах этих соединений, так же как и в их прочности и способности к дальнейшему окислению, замечается характерное различие, подобное тому, которое известно нам в ряду галоидов, но только в обратном смысле; так мы видели, что иод легче соединяется с кислородом, чем бром и хлор, образуя более прочные кислородные соединения. Здесь, напротив того, SO^2, как мы знаем, трудно разлагается, с трудом выделяет серу, легко окисляется даже на воздухе и в особенности в своих солях в SO^3 и ее соединениях, а SeO^2 и TeO^2 трудно окисляются. **Селенистый ангидрид** SeO^2 есть тело твердое, летучее, кристаллизующееся бесцветными призмами, растворимое в воде, легче всего образующееся из селена действием на него азотной кислоты. Он легко восстановляется обратно в селен многими восстановителями.

Теллуристый ангидрид TeO^2, происходящий в тех же обстоятельствах, тело также твердое, бесцветное, кристаллизующееся окта-

[1] Судя по аналогии с иодистым и сернистым водородом теллуристый водород должен легко разлагаться, отдавать свой водород окислителям, действовать очень сильно восстановительно и т. д.

эдрами, также при накаливании сперва плавящееся, а потом улетучивающееся, в воде оно нерастворимо; при разложении солей, ему соответствующих, оно дает гидрат H^2TeO^3, который однако также не растворим. Эти соединения дают соли, соответствующие солям сернистой кислоты и так же, как они, мало растворимы в воде, с изъятием одних только щелочных солей. Особенно же характерно здесь то обстоятельство, что SeO^2 и TeO^2 весьма легко **восстановляются** в Se и Te, для этого достаточно не только металлов таких, как цинка или сернистого водорода, действующих как сильные восстановители, но даже и самой сернистой кислоты, которая из растворов солей селенистой и теллуристой кислоты и также из самих кислот способна выделять селен и теллур, чем и пользуются при получении этих элементов и при отделении их от серы. Это показывает малую степень связи, существующей между кислородом и селеном и теллуром даже в низших степенях соединений; она еще слабее в высшей степени соединения, отвечающей серной кислоте. Серная кислота, как мы знаем, восстановляется чрезвычайно трудно, хотя и способна распадаться во многих обстоятельствах, она редко действует окислительно. Не таковы селеновая и теллуровая кислоты; они сами суть сильные окислители, т. е. легко восстановляются во множестве обстоятельств или в низшую степень окисления, или даже до Se и Te. Чтобы SeO^2 и TeO^2 превратить в SeO^3 и TeO^3 требуются сильные окислители, и притом взятые в значительной массе, но и такое соединение происходит только в присутствии щелочей. Они образуются в том случае в особенности легко при пропускании хлора через раствор, содержащий K^2Se, K^2Te или K^2SeO^3, K^2TeO^3. Хлор в присутствии воды тогда действует на них окислительно, образуя K^2SeO^4 и K^2TeO^4. Те же соли происходят и при сплавлении низших степеней окисления с селитрой; образующиеся при этом соли изоморфны с соответственными солями серной кислоты и от них потому не могут быть отделены кристаллизацией. Соли калия, натрия, магния, меди, кадмия и т. п. растворимы, как и для серной кислоты, но соли бария, кальция так же не растворимы, совершенно аналогично с солями серной кислоты. Свободные кислоты могут быть получены из этих солей в подходящих условиях; так напр. медную соль селеновой кислоты $CuSeO^4$ разлагают в растворе сернистым водородом, при этом осаждается CuS, а в растворе остается **селеновая кислота**; при испарении она дает сиропообразную жидкость, достигающую почти до состава H^2SeO^4, имеющую удельный вес 2,6. Такая кислота притягивает, как и серная, влагу из воздуха, с сернистой кислотой не разлагается, а на соляную кислоту действует окислительно, как и азотная, хромовая, марганцовая кислоты, выделяя хлор и образуя селенистую кислоту: $H^2SeO^4 + 2HCl = H^2SeO^3 + H^2O + Cl^2$. **Теллуровая кислота** H^2TeO^4 получается при сплавлении TeO^2 с едким кали и бертолетовой солью в виде K^2TeO^4. Раствор соли осаждают потом хлористым барием, и в осадке получается $BaTeO^4$, который разлагается серной кислотой; в растворе тогда получается теллуровая кислота, которая при испарении выделяет бесцветные призмы, растворимые в воде и содержащие

$TeH^2O^42H^2O$, эти последние два пая воды выделяются при 160°; при дальнейшем накаливании выделяется и последний пай воды, и затем отделяется и кислород. С соляной кислотой она дает также хлор, как и селеновая кислота. Соли ее также соответствуют солям серной кислоты. Должно однако заметить, что теллуровая, как и селеновая кислота способны, подобно иодной кислоте, и гораздо легче, чем серная кислота, давать многокислотные соединения, так напр. известны для теллуровой кислоты не только $K^2TeO^45H^2O$ и $KHTeO^43H^2O$, но и $KHTeO^4H^2TeO^4H^2O$, эта соль получается легко из кислых растворов предыдущей соли и труднее растворима в воде.

Из предыдущих отношений видна уже и степень сходства и мера различия между серой, селеном и теллуром в их окисленных формах соединения; так как Se и Te составляют элементы довольно редкие в природе, то к предыдущему мы прибавим только немногие данные для дальнейшей характеристики этих элементов.

Стр. 535 — 537

. . . Мы хотим сказать о **молибдене и вольфраме**, двух металлических элементах, хотя и редко встречающихся в природе, но все-таки гораздо чаще попадающихся, чем теллур и селен; их сходство с элементами описанной группы выражается исключительно в тех высших окислах, которые они способны образовать, т. е. в MoO^3 и WO^3. Но эти последние, хотя и легко раскисляются, но не образуют уже как TeO^3, SeO^3, SO^3 низших кислотных окислов вида RO^2, сколько то известно по настоящее время. Тем более неизвестно для них солеобразных соединений вида K^2S, которые впрочем и для теллура уже непрочны, а потому не получены и водородные соединения молибдена и вольфрама.

Вольфрам встречается в довольно редких минералах: шеелите $CaWO^4$ и вольфраме (или по-русски волчеце): этот последний представляет изоморфную смесь средних вольфрамовых солей закиси железа и марганца $(FeMn)WO^4$. Молибден же встречается чаще всего в виде молибденового блеска MoS^2, представляющего некоторое сходство по физическим свойствам и по своей мягкости с графитом. Гораздо реже молибден встречается в виде желтой свинцовой руды, т. е. $PbMoO^4$; в этих обоих видах Mo встречается в первобытных породах: в гранитах, гнейсах и т. п. и в железных и медных рудах в Саксонии, в Швеции, в Финляндии и других. Вольфрамовые руды встречаются иногда довольно значительными массами, в первозданных породах, в Богемии и Саксонии, так в Англии, Америке и на Урале. Первоначальная обработка этих минералов весьма проста: стоит обжечь молибденовый блеск MoS^2, сера выгорает, а молибден окисляется в MoO^3, который и можно растворить посредством щелочей и чаще всего растворяют в аммиаке. Полученная таким образом молибденово-аммиачная соль легко осаждается и выделяет с кислотами мало растворимый гидрат молибденовой кислоты. Вольфрам обрабатывается различным образом; чаще всего измельченный минерал кипятят с соляной и азотной

кислотами, и полученный раствор (солей закиси Mn и Fe) сливается, пока не исчезнет черно-бурая масса минерала и не будет оставаться вольфрамовая кислота в виде нерастворимого остатка, смешанного тогда с горными породами; его обрабатывают также аммиаком для растворения, при чем и переходит в раствор вольфрамово-аммиачная соль, выделяющая с кислотами гидрат, при накаливании оставляющий вольфрамовый ангидрид.

Относительно состава вольфрамовых и молибденовых соединений должно заметить, что атомный состав для соединений принимается одинаковым с составом соединений серы и хрома, потому что: 1) оба эти металла, как S или Cr, дают окислы, в которых на данное количество металла количество кислорода относится как 2 : 3, 2) что высшая степень окисления именно есть окисел второго рода, и она имеет как CrO^3 и SO^3 кислотный характер, а потому вероятно формулы этих высших степеней = RO^3. 3) Это подтверждается изоморфным смешением солей MoO^4 и SO^3. 4) Весьма важно также и то, что при допущении этого состава высших окислов [1] получаются: пай W = 184, а теплоемкость = 0,0334, произведение = 6,15 такое же, как для других элементов. То же относится, но в меньшей мере, до молибдена: 96 . 0,0722 = 6,9. Следовательно, принимаемые паи удовлетворяют термическим свойствам металлов. 5) Вольфрам образует с хлором не только WCl^6, WCl^5 (?) и $WOCl^4$, но и WO^2Cl^2 аналог CrO^2Cl^2 и SO^2Cl^2 — тело летучее. Молибден дает $MoCl^2$, $MoCl^3$ (?), $MoCl^4$, $MoOCl^4$ и MoO^2Cl^2. Существование WCl^6 служит отличным подтверждением того, что в аналогах серы проявляется в SO^3 тип SX^6. 6) Плотность пара определена с достоверностью только для $MoOCl^4$ (см. далее), но и то едва ли для чистой, а потому в этом отношении есть еще сомнение в частичном составе соединений W и Mo.

Высшим окислам молибдена и вольфрама, известным до сих пор, придают форму, свойственную серному и хромовому ангидридам, т. е. с одним паем металла и с тремя паями кислорода. Молибден обозначается Mo (иногда Mb), его пай, по определениям Струве, Сванберга и Берлина, равен 98; а по исследованиям Дюма, так же как и другие восстановлявшего MoO^3 посредством водорода, он равен 96. Эти исследования подтверждены позже Дебре.

Атомный вес вольфрама, найденный также восстановлением WO^3 водородом прежними исследователями, дается около 184, а по исследованиям Рипа 174, но эти последние не согласны с прочими наблюдателями. Дюма (1859) дает такое число 184, Шейбнер (1861) 180,5, Цетнов (1867) опять 184, а потому это число вероятнее других. Вольфрам обозначается чрез W, немцы называют его иногда шеелем, в честь Шееле, который открыл в 1778 году молибден, а в 1781 г. вольфрам; французы называют вольфрам тунгстеном, как его назвал и Шееле, потому что он извлек его из минерала, носящего название тунгстена и называемого ныне шеелитом $CaWO^4$.

Для характеристики приводим сравнение удельных объемов некоторых соответственных соединений аналогов серы. Объем атома ромбической серы = 15,5, нерастворимой = 16,3, селена кристаллического = 16,5, аморфного 18,5, теллура кристаллического = 20,7. Следовательно объем этих аналогов увеличивается, но медленно с возрастанием веса атома. Если бы такое же изменение в объеме происходило и при переходе от серы к кислороду, то объем атома последнего был бы (в твердом и жидком виде) близок к 14. Хром имеет объем атома 7,6, то есть, почти вдвое меньший, чем сера и селен, — немудрено, что он столь мало энергичен (стр 202). Объем молибдена = 11,2, вольфрама = 10,1. Эти числа также меньше, чем для серы. Сравним теперь объем окислов вида RO^3, а именно SO^3 имеет объем = 42, CrO^3 = 37, MoO^3 = 42, WO^3 = 37. [2] Сравнивая объемы солей, замечаем ту же близость: $BaSO^4$ (удел. вес 4,45) = 52, $BaMnO^4$(4,85) = 53, $BaCrO^4$(4,49) = 56, а также $PbSO^4$(6,28) = 48, $PbSeO^4$(уд. вес 6,37) = 55, $PbCrO^4$

[1] Персо придает формулу вольфрамовому ангидриду W^2O^5 (пай W = 153,3), произведение из теплоемкости на пай тогда = 5,2, то-есть менее обычного.

[2] Принимая для MoO^3 уд. вес 3,47 по Берцелиусу, Томсену и Бергману, для WO^3 уд. вес 6,2 по Гюйару и Норденшильду.

(уд. вес 5,93) = 55, $PbMoO^4$(6,72) = 55, $PbWO^4$(8,05) = 57. Здесь вновь подтверждается, что в соответственных соединениях исчезает та разность в объемах, какая свойственна элементам, могущим давать аналогические тела (стр. 381).

Глава XIII — «Фосфор»

Стр. 552—554

Мы познакомились в предыдущих главах со многими из так называемых двуатомных металлических и неметаллических элементов, которые соединяются с H^2, с Cl^2 и которые в частице своих соединений содержат или 2 или четное число атомов H, Cl, K, Na и т. п. одноатомных элементов. Так даже $FeCl^3$ не образует частицы, а она содержит Fe^2Cl^6. Так во всех кислотах серы 2 пая водорода; так частица хлористой серы S^2Cl^2, а не SCl. Мы видели в предшествующем переход от металлических элементов этого рода к неметаллическим, так что, поставя ряд знакомых уже нам тел: O, S, Se, Te, Cr, Fe, Co, Zn, Mg, Ba, — мы не заметим быстрого изменения в переходе, а между тем крайние члены: кислород и барий, как хлор и натрий, могут служить представителями двух наиболее различных простых тел. Между настоящими одноатомными телами мы встречаем подобное же явление, хотя ряд этих тел и не столь полон как предыдущий: F, Cl, Br, J,.... H, Ag,... Li, Na, K. В этом ряде различия более резки, нет постепенных переходов от истинных металлов к настоящим металлоидам, таким как хлор. Судя по этому можно уже думать, что между трех- и четырехатомными элементами это различие металлов и металлоидов будет еще более сглаживаться. Это так и есть. К телам этого рода мы теперь и переходим. Заметим при этом, что из органогенов (H, O, N, C) водород есть представитель одноатомных, кислород — двуатомных, азот — трехатомных, углерод — четырехатомных. Мы видели ближайших аналогов водорода и кислорода. Теперь познакомимся с аналогами азота, а потом перейдем и к аналогам углерода, то есть сперва опишем элементы, дающие RH^3 и R^2O^5, как азот, а потом такие, которые как C дают RH^4 и RO^2. Значение же названий одно-, дву-, три... атомные элементы мы употребляем здесь в том смысле, какой им обыкновенно придают; сущность тех понятий об этом предмете, какие мы желали бы поселить в читателе, будет преимущественно развита в этой и следующих главах.

К разряду неметаллических трехатомных элементов, представителем которых служит азот, относятся: фосфор (P), мышьяк (As) и сурьма (Sb). Эти три элемента столь же сходны с азотом и между собою, как Cl, Br и J с F. И тут снова замечается далеко не случайная последовательность в паях, очевидная из таблицы:

F = 19	O = 16	N = 14
Cl = 35,5	S = 32	P = 31
Br = 80	Se = 79	As = 75
J = 127	Te = 125	Sb = 122

Замечательно, что в крайних высших своих членах все эти ряды представляют ясные металлоиды, в низших же они содержат тела, имеющие общий вид и свойства металлов, так что тут мы ясно видим подтверждение тому, что группировка элементов по их химическому сходству совершенно не соответствует делению их на металлы и металлоиды. Сурьма еще более металл, чем теллур, и это согласно с тем, что J дает очень прочные соединения с металлами. Те менее прочные, а Sb еще менее.

Сходство P, As и Sb с азотом выражается преимущественно в составе и свойствах их водородных и кислородных соединений. Все они дают газообразные соединения с водородом, имеющие состав RH^3, как аммиак, все с кислородом образуют окислы вида R^2O^3 и R^2O^5, как азотистый и азотный ангидриды, а в гидратах, отвечающих им, находится нечетное число паев водорода, как в азотной кислоте. Эти же общие признаки отличают их от двуатомных элементов. При таком количественном различии, элементы этого рода представляют полное качественное сходство с переходными членами двуатомных элементов. Так в кислотах фосфора, мышьяка и сурьмы много сходного с кислотами селена, теллура, молибдена и вольфрама, в фосфористых и мышьяковистых металлах много сходства с сернистыми металлами. Однако должно заметить, что при переходе от Cl к S, P замечается не только количественное, но и качественное различие, ясно выражающееся в том, что HCl есть энергическая кислота, H^2S слабая, и H^3P тело вовсе не кислотное, в нем водород не заменяется металлами в тех условиях, как в HCl или H^2S. Следовательно P менее кислотен, чем S или Cl, в нем виден переход к металлам. И во всей этой группе тот же характер. В ней нет ни таких резких металлоидов, как F, O, Cl, S, ни таких ясных металлов, как Na, Mg, K, Ca; — все известные аналоги азота — тела с нерезкими химическими реакциями. Оттого новых химических функций мы здесь не встречаем. Это дозволяет нам быстрее с ними познакомиться.

Стр. 600—601

... Фосфорноватистой кислоте в ряду соединений азота отвечает закись азота, $N^2O + 3H^2O = 2NH^3O^2$ или другой также неизвестный ее гидрат NHO, существование которого можно (как сказано было I—431) предполагать, рассматривая переход азотной кислоты в гидроксиламин и аммиак. Фосфористая и фосфорноватистая кислоты относятся к фосфорной, как алдегиды к кислотам в среде органических соединений, то есть равны кислоте без кислорода и выбыль его уменьшает основность кислоты, как там, так и здесь. Таково же отношение сернистой к серной, но здесь и сам SH^2 — кислотен, а потому двуосновная энергическая серная кислота, потеряв кислород, дает более слабую, но все-таки двуосновную кислоту. Если бы PH^3 имел кислотные свойства, то и H^3PO^2 и H^3PO^3 были бы трехосновными кислотами, как и H^3PO^4. То обстоятельство, что закись азота не есть кислотный окисел, связано конечно с тем, что NH^3 имеет более развитую способность соединяться с кислотами, чем PH^3. В H^3As, H^2S она развита еще менее, и они дают кислородные соединения, в которых весь водород замещается металлами. NH^3 в этом отношении также отличается от PH^3, как H^2O от H^2S, что и согласно с отношениями этих тел по атомному весу: O = 16, S = 32; N = 14, P = 31. Во вся-

ком случае склонность водородных соединений к замене в них водорода металлами распространяется и на кислоты, отвечающие им, и по мере ее увеличения уменьшается способность соединения с кислотами. В этом отношении мы имеем следующий порядок, тем ясно выражающий свойства водородистых соединений, состав их и склонность к замещениям и соединениям и в то же время согласный с атомным весом элементов:

CH^4;	NH^3;	OH^2;	FH	C = 12;	N = 14;	O = 16;	F = 19
SiH^4;	PH^3;	SH^2;	ClH	Si = 28;	P = 31;	S = 32;	Cl = 35,5

Значит, с одной стороны (идя от C к F), по мере уменьшения количества водорода в частице предельного водородного соединения в нем возрастают кислотные свойства, с другой стороны (переходя от N к P, от O к S, от F к Cl) при равном количестве водорода по мере возрастания атомного веса кислотная энергичность или способность водорода замещаться металлами также возрастает. А так как переход первого рода (от C к F или от P к Cl) также сопровождается увеличением атомного веса, то можно повидимому утверждать, что увеличение атомного веса придает элементу свойство удерживать меньше водорода и заставляет придавать этому водороду более ясные кислотные свойства заменяемости металлами. Но это справедливо, пока с возрастанием атомного веса не соединяется переход в тела металлического характера, эти последние не дают водородных соединений и даже Sb, Te, J, хотя и образуют, но мало прочные соединения с водородом. А с возрастанием [1] атомного веса (идя от F к Cl, Br, J, от O к S, Se, Te, от N к P, As, Sb) или увеличивается металлический характер элементов или уменьшается (идя от Li к Be, B, C, N, O, F или идя от Na к Mg, Al, Si, P, S, Cl), поэтому вышеприведенная законность этим усложняется, и общее правило состоит собственно в том, что по мере возрастания металлического характера [2] элемент приобретает способность давать легче разлагаемые и менее кислотные водородные соединения (переходя от F к C и от F к J) и что с возрастанием количества водорода, могущего соединяться с атомом элемента, этот водород теряет способность заменяться металлами (переход от F к C, от Cl к Si).

Глава XIV — «Аналоги фосфора: мышьяк и сурьма, ванадий, ниобий и тантал»

Стр. 616—618

Ближайший аналог фосфора, а следовательно и азота, есть **мышьяк**. В отдельности это тело имеет металлический вид и общим характером своих соединений уже более напоминает металлы, чем фосфор. Высшая степень соединения его с кислородом, отвечающая фосфорной кислоте и чрезвычайно сходная с нею, т. е. мышьяковая кислота, H^3AsO^4, есть вещество окислительное, отдающее многим другим часть своего кислорода, а по высшим-то степеням, как мы видели из примера Cr, S, Se, Mo и др., и определяется чаще всего сходство элементов, для металлов же высшие степени окисления, содержащие много кислорода, всегда окислители. Мышьяк занимает в ряду азота то же самое место, которое принадлежит селену в ряду кислорода и серы, но мышьяк еще более металличен, чем селен, и во всяком случае мышь-

[1] Для сличения смотри таблицу, приложенную в начале этого тома.

[2] А он состоит в способности давать только более низкие стадии окисления, в основных свойствах и землистом виде низших степеней окисления и в целой совокупности физических свойств. Переходы во всех этих отношениях нерезки, последовательны.

яковистые соединения образуются с меньшим выделением тепла, чем фосфористые; разлагаются легче последних и хотя представляют большую плотность, чем соответственные соединения фосфора, но за то и вес их частицы больше, чем соответственных соединений фосфора, потому что пай мышьяка (75) больше пая фосфора. Таким образом объемы соответственных соединений фосфора и мышьяка выходят близкими. Это уже ясно намекает на весьма большое сходство, существующее между соединениями этих двух элементов. И действительно, оно простирается до самых сложных соединений, так, например, сравнивая кристаллические соли фосфорной и мышьяковой кислот, легко заметить одинаковое содержание в тех и других кристаллизационной воды и при этом одинаковую кристаллическую форму. Над ними именно и установил Митчерлих основные понятия об изоморфизме. Необходимо заметить при этом, что мышьяк, будучи столь сходен с фосфором (особенно в высших формах соединения RX^3 и RX^5), в то же время представляет некоторое подобие и даже изоморфизм с соответственными соединениями серы (а именно в металлических соединениях типа RX^2, отвечающих SH^2 и т. п.). Так, в природе весьма часто встречаются соединения, заключающие металлы, мышьяк и серу. Иногда относительное количество мышьяка и серы меняется, так что должно признать изоморфное замещение между мышьяковистыми и сернистыми соединениями. Лучшим примером этого служат соединения кобальта, о которых было говорено на странице 308. Железо образует кроме обыкновенного колчедана FeS^2 и мышьяковистого железа $FeAs^2$ еще и мышьяковистый колчедан, в котором содержатся и сера, и мышьяк и который подобен по составу двум предыдущим. Многие другие сернистые металлы содержат большее или меньшее количество мышьяка, и при этом кристаллическая форма и общий вид металлов не изменяются или изменяются незначительно. Эта замещаемость между серою и мышьяком весьма замечательна в том отношении, что оба эти элемента образуют соединения неодинакового характера и различных составов, так, например, высшая степень соединения мышьяка есть As^2O^5, т. е. принадежит к типу AsX^5, а высшая степень соединения серы — SO^3, т. е. типа SX^6. Сера не дает таких соединений, как мышьяк, ни с кислородом, ни с водородом, а потому химической аналогии между этими элементами не существует, между тем гогда, когда оба эти элемента в одинаковом количестве вступят в соединения, они образуют тела, во многом сходные между собою, а это может служить новым для нас подтверждением того положения, что химический характер и физические свойства соединения зависят не только от качества тех элементов, которые в него входят, но между прочим, и в значительной мере, от относительного количества атомов, входящих в его состав.

В изоморфизме серы и мышьяка можно видеть искусственность тех систем элементов, в которых они распределяются на основании одних только их кислородных или общих водородных их соединений. Те и другие для серы и мышьяка различны, и можно было бы думать, что сера и мышьяк не образуют аналогических соединений, а между тем в типе RX^2—SX^2 и AsX^2 аналоги. Заключают нередко также и о том, что элементы меняют тип своих соединений только из четных в четные,

а из нечетных в нечетные, так что даже разделяют элементы на четноатомные и нечетноатомные, утверждая, что атомность элементов может меняться из одной четной в другую четную атомность. Так напр. углерод считают в CO^2 четырехатомным, а в CO — двухатомным; серу в SO^3 — шестиатомною, в SO^2 — четырехатомною, а в SH^2 — двухатомною. Фосфор считают одно-, трех-, пяти- и т. д. атомным. При этом воззрении в тех случаях соединений, которые, повидимому, противоречат этому, допускают более или менее произвольные соображения, основанные на принятии изложенного правила. Так напр. переход CuCl в $CuCl^2$ не приписывают переходу одноатомной меди в двуатомную, а считают, что полухлористая медь имеет состав Cu^2Cl^2, а такое соединение может образовать и двухатомная медь, подобно тому как четырехатомный углерод образует кроме CH^4 и C^2H^6. Но при этом забывается та несомненная аналогия, которая существует между полухлористою медью и хлористым серебром, с одной стороны, и между хлористым серебром и хлористым натрием — с другой. Признавая полухлористую медь за Cu^2Cl^2, а хлористый натрий за NaCl, должно будет отказаться от права объяснить только что указанные аналогии; потому что нет никакого права придавать поваренной соли удвоенную форму, и если это сделать, то тогда нельзя считать и натрий элементом одноатомным, а в таком случае и самый хлор нет никакого права считать одноатомным, так же как и водород. Потому при этом незаметным образом впадают в безысходный круг противоречивых следствий, что и основывается преимущественно на произвольном допущении представления об атомности элементов как специальном свойстве, принадлежащем атомам простых тел. Мы об этом не устаем говорить по той причине, что взгляды последователей учения об атомности элементов ныне замечательно рапространены, а между тем приложенные к совокупности химических сведений они оказываются несостоятельными.

Стр. 632

. . . Другой аналог фосфора — есть **сурьма** Sb = 122. Она по внешнему виду и по свойству своих соединений еще ближе, чем мышьяк, подходит к металлам. Действительно, она имеет вид, блеск и многие признаки металлов, ее окись Sb^2O^3 уже обладает ясными свойствами основания, хотя и отвечает азотистому и фосфористому ангидридам и, подобно им, способна давать солеобразные соединения с основаниями, но в то же время сурьма представляет и полную, в большинстве своих соединений, аналогию с фосфором и мышьяком. Ее соединения так же, как и для двух предыдущих элементов, относятся к типам SbX^3 и SbX^5.

Стр. 640—642

. . . Хотя типы соединений, образуемых аналогами серы и фосфора различны, однако нельзя не видеть огромного сходства, существующего между серой и фосфором, а в особенности между мышьяком и селеном и еще более, между теллуром и сурьмою. Если сурьма, по атомному составу своих соединений, т. е. в количественном отношении, наиболее сходна с мышьяком, то по величине атомного веса и по качеству своих соединений она ближе всего стоит к теллуру. Группируя элементы по качеству их соединений и не обращая притом внимания на атомный состав соединений, мы должны были бы ближе всего считать именно эти два элемента. Совокупность их соединений притом представляет чрезвычайно ясную картину полного ряда типов,

потому что сурьма образует соединения с нечетным числом хлоров и т. п., а в теллуре — с четным. Это различие четности и нечетности хлоров, содержащихся в типических соединениях данного элемента, выставляется нередко как важнейший характер элемента. Но мы уже знаем примеры, что один и тот же элемент дает соединения четных и нечетных типов (наприм. N^2O и NO относятся к типу NX^2 и NX^2, так же как CuCl и $CuCl^2$), а впоследствии мы познакомимся еще с большим числом таких соединений; а потому явственное сходство нельзя видеть в одном сходстве типов, образуемых данными элементами. Хотя теллур и сурьма образуют соединения разных типов, но они и в свободном состоянии, и в форме своих окисей, и в соединении с водородом и хлором, словом во всем своем химическом характере представляют высшую степень качественного сходства. То же самое должно сказать и относительно других, более отдаленных аналогов серы.

Мы видели, что к группе серы, кроме селена и теллура, принадлежат хром, молибден и вольфрам. И в группе фосфора мы имеем, кроме мышьяка и сурьмы, три чрезвычайно аналогических между собою тела: **ванадий** V = 51, **ниобий** Nb = 94 и **тантал** Ta = 182. Ванадий отвечает хрому и имеет с ним столь же близкий атомный вес, как и сурьма с теллуром или как мышьяк с селеном, а сходство выражается в том, что высшая степень окисления ванадия дает даже соли желтого цвета и вообще окрашенные окислы, подобные таким, какие дает хром. Это есть, так сказать, хром из группы азота. Точно так же ниобий и тантал сходственны с молибденом и вольфрамом, и, что особенно поразительно, атомные веса здесь представляют близость и отношения совершенно одинаковые с теми, какие мы встречаем между серою, селеном и теллуром, с одной стороны, и фосфором, мышьяком и сурьмою — с другой стороны.

O = 16	S = 32	Se = 78	Te = 125	Cr = 52	Mo = 96	W = 184
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 123	V = 51	Nb = 94	Ta = 182

Из этого видно, что элементы, образующие соединения азотного типа, представляют всегда меньший атомный вес, чем сходные с ними соединения, аналогические кислороду и сере. А так как атомный вес представляет единственное, известное нам с положительностью, численное свойство, несомненно принадлежащее самим элементам, то никакого нет сомнения в том, что между указанными соотношениями свойств и отношениями в атомных весах существует причинная и неразрывная связь. Мы увидим далее, что эти отношения не случайны, не принадлежат к числу исключительных, а что для всех элементов они повторяются, что и выражено особенно ясно в той таблице элементов, которая приложена в начале этого тома. Так как ванадий, ниобий и тантал принадлежат к числу редких элементов, весьма трудно очищаемых, в особенности вследствие сходства и нахождения вместе с хромом, титаном, вольфрамом и друг., а также и между собою, то изучение их далеко неполно, хотя в последнее время многие исследователи и посвятили изучению этих элементов не мало времени. В особенности обратили на себя по справедливости

большее внимание исследования, произведенные в последнее время манчестерским химиком Роско над ванадием. Должно заметить, что упомянутое выше сходство хромовых и ванадиевых соединений, так же как и неполнота в изучении соединений этого редкого элемента, заставляли считать его окислы аналогическими по атомному составу с окислами, образованными хромом. Высшей степени окисления ванадия придавали формулу VO^3. Подтверждение этому видели и в том, что ванадиевые соединения встречаются вместе с соединениями железа и вольфрама, подобно тому как многие аналогические соединения друг друга сопровождают, так никкель и кобальт, как марганец и железо, как окись железа и окись алюминия, как кальций и магний и т. п. Но в том то и дело, что химическое сходство элементов не идет в одну сторону: ванадий в одно и то же время аналог хрома и, следовательно, элементов, подобных сере, и в то же время он аналог фосфора, мышьяка и сурьмы. Исследования показали, что в соединениях ванадия точно так же встречаются всегда фосфористые соединения, как и соединения железа; даже от фосфористых соединений отделить его труднее, чем от железистых и вольфрамовых. Мы бы очень удлинили наше описание, если бы захотели передать всю полную историю даже одного ванадия, не говоря уже о ниобии и тантале, тем более, что нередко многие вопросы, касающиеся до соединения этих элементов, еще не окончательно разъяснены и по настоящее время составляют текущие вопросы, которыми занимаются некоторые химики. Что касается ниобия и тантала, то их соединения и по сих пор часто сомнительны. Поэтому мы ограничимся только указанием на важнейшие пункты в истории этих элементов, интересных исключительно с теоретической стороны, тем более, что самые минералы, в которых встречаются эти элементы, составляют большую редкость, доступную немногим только исследователям.

Глава XV — «Бор»

Стр. 651—654

Если сопоставить элементы с малым весом атома, рассмотренные нами до сих пор, то можно ясно видеть, что в числе их не достает одного элемента между бериллием и углеродом. Действительно, литий и натрий суть представители легких щелочных металлов, имеющие атомный вес 7 и 23; за ними следуют бериллий и магний, которых атомные веса равны 9,3 и 24. Атомы первых соединяются с одним атомом хлора, а вторых с двумя. Атом углерода, вес которого равен 12, соединяется уже с четырьмя атомами хлора. Очевидно, что для полноты ряда можно ожидать элемента, соединяющегося с тремя паями хлора и имеющего атомный вес более 9-ти и менее 12-ти. Такой элемент в действительности найден и известен под именем **бора**. Ему аналогичен во многих отношениях алюминий, атомный вес которого

также входит в ряд с другими элементами, как это видно из прилагаемого сопоставления:

Li = 7, Be = 9,3, 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.

Такое сопоставление действительно отвечает не только тому порядку, в котором располагаются элементы по величине их атомного веса, но и отвечает их естественной группировке. Это видно из того, что высшие солеобразные соединения этих элементов с кислородом представляют все большее и большее содержание кислорода, по мере увеличения величины атомного веса. Натрий образует соляной окисел состава Na^2O, а магний MgO; для параллелизма этот последний выразим формулой Mg^2O^2, чтобы иметь, как для окисла натрия, содержание двух паев металла; тогда окислы элементов последнего ряда выразятся формулами:

$$Na^2O,\ Mg^2O^2,\ Al^2O^3,\ Si^2O^4,\ P^2O^5,\ S^2O^6,\ Cl^2O^7.$$

Это показывает, что количество кислорода в высших окислах, способных давать соли, изменяется в написанных рядах последовательно от 1 до 7.

Сопоставление состава водородных и хлорных соединений этих элементов приводит к тому же самому заключению.

$$NaCl,\ MgCl^2,\ AlCl^3,\ SiCl^4,\ PCl^5,\ »\quad »$$

Для серы и хлора таких высших степеней соединения нам уже неизвестно; но мы видели из всей истории соединения серы, что она способна соединяться как шестиатомный элемент, что и выполнено в WCl^6. Водородные же соединения, как мы знаем, известны только для металлоидов, и они подчиняются обратному порядку, чем для соединения с кислородом и хлором, а именно:

$$»\quad »\quad »\quad SiH^4,\ PH^3,\ SH^2,\ ClH,$$

а потому можно предполагать, что бор и алюминий, если будут соединяться с водородом, то в пропорции BH^5 и AlH^5: бериллий и магний с шестью паями, а щелочные металлы с семью паями водорода.

Чтобы еще яснее видеть естественность приведенного сопоставления, постараемся сделать теоретическое заключение о свойствах бора, зная изменения в свойствах при переходе от лития и бериллия к углероду, азоту, кислороду и фтору. Бор, очевидно, должен занимать по своим свойствам в отдельном виде и соединениях промежуточное место, так как его атомный вес и атомный состав его соединений занимает промежуточное место между названными элементами. Литий и бериллий — металлы, углерод металлических свойств не имеет; бор в свободном состоянии является как углерод в нескольких видах; составляющих переходные формы свойств от металлов к металлоидам.

Атомный объем Be = 4,5, C = 3,5 (алмаз), объем атома бора промежуточный B = 4,1, как и можно было думать, потому что B составляет переход от Be к C. Это видно в удельных весах: Be = 2,1, B = 2,7, C = 3,5. Так же, хотя и в обратном порядке, изменяются плотности высших их окислов, а именно: плотности $BeO = 3,0$, $B^2O^3 = 1,8$, $CO^2 = 1,0$. Литий и бериллий образуют основные окислы; литий дает энергическую едкую щелочь, бериллий образует основание весьма слабое; следовательно в окисле бора B^2O^3 должно ожидать еще более слабых свойств основания, тем более, что CO^2 и N^2O^5 образуют уже кислотные окислы. И действительно, единственный известный до сих пор **окисел бора B^2O^3 есть скорее ангидрид кислоты**, чем основание, но в нем проявляется и слабый основной характер. Это видно даже в том, что борная кислота, изменяя синий цвет лакмуса в слабо красный, на куркумовую бумажку действует как щелочь; это служит даже для открытия соединений бора. Соли борной кислоты имеют сами по себе щелочную реакцию, что ясно указывает на слабый кислотный характер борной кислоты; если их смешать в растворе с соляной кислотой, то борная кислота освобождается. Если в такой раствор опустить куркумовую бумажку и потом эту последнюю высушивать, то избыток HCl улетучивается, а борная кислота остается на бумажке и сообщает **куркуме бурое окрашивание**, подобное тому, какое дают щелочи. Борный ангидрид входит в состав многих природных минералов и, что особенно замечательно при этом, входит большею частью в малых количествах, как изоморфная подмесь, заменяющая не кислоты, а основания, а именно: чаще всего глинозем (Al^2O^3). Это замечается и потому, что по мере прибыли в количестве борного ангидрида в минералах, уменьшается обыкновенно количество содержания в них глинозема. Такая замещаемость оправдывается одинаковостью атомного состава окислов алюминия и бора. Основной характер в окисле натрия яснее выражен, чем в литии, а окисел магния энергичнее, чем окисел бериллия. Так точно окисел алюминия обладает более ясными основными свойствами, чем окисел бора, и окисел алюминия скорее должен быть назван основным, чем кислотным окислом. Мы видели уже в самом начале изложения (часть I, седьмая глава), что деление окислов на основные и кислотные никак не может быть резким и здесь встречаемся с наиболее убедительными тому примерами: окислы бора и алюминия составляют отличные примеры переходных окислов, близких к самому пределу, разграничивающему эти два разряда химических соединений. Заметим при этом, что над этими примерами ясно видно то влияние, которое оказывает содержание кислорода в окислах на их химический характер; по мере увеличения содержания кислорода окисел приобретает все более и более кислотные свойства, и в нем уменьшается основной характер. Соединения углерода и кремния, содержащие еще большее количество кислорода, чем окислы бора и алюминия, представляют уже слабые кислоты, кислоты азота и фосфора более энергичны, чем углерода и кремния, они содержат более кислорода; а сера и ее аналоги образуют весьма энергичные кислоты. Последовательность этого перехода ясно выражается при

том порядке распределения элементов, который указан выше и который лежит в основании таблицы элементов, помещенной в начале этого тома.

Глава XVII — «Кремний или силиций»

Стр. 706—713

Элементы, описанные в предыдущих главах, представляют по типам высших степеней своих соединений сходство или с водородом, т. е. с хлором или калием, или с кислородом, т. е. с кальцием или с серой, или, наконец, с азотом, т. е. с бором или фосфором (см. таблицу элементов в начале этого тома). Первые относятся обыкновенно к числу так называемых одноатомных, вторые причисляются к двуатомным, а третьи — к трехатомным. Хотя мы уже знаем, что деление, основанное на атомности, скрывает многие важные сходства элементов, тем не менее, по значительному распространению этих понятий, нельзя их обойти и при некотором изменении в понятии об атомности элементов можно удержать укрепившиеся названия одно-, дву-...атомный. По нашему понятию это будет значить следующее: одноатомный элемент есть тот и в той форме соединения, который дает тела типа RX, но тот же элемент может образовать и тела типа RX^2 и т. д. В первой форме он заменяет X, во второй X^2. Зная предельную форму RX^n, мы скажем, что R имеет атомность n в этих соединениях. Но n не исчерпывает всей способности группировки RX^n, к соединениям он может еще присоединять и цельные новые частицы. Вот изменение понятий об атомности, какое мы проводим в этом сочинении, его развивали в прошлых главах и к нему возвратимся здесь и в след. главах. Хлор и его аналоги считают одноатомными по той причине, что они соединяются с одним паем водорода и с одним паем калия и ни с тем, ни с другим не образуют иных прочных соединений. Калий и сходные с ним так называемые одноатомные металлы не соединяются с водородом, но их считают одноатомными, потому что они способны давать только одну степень соединения с хлором. Кальций и его аналоги считаются как двуатомные, потому что их атом соединяется исключительно только с двумя атомами хлора, когда последний находится в типе HCl; по этой причине серу и ее аналоги в сернистых металлах, отвечающих H^2S, должно считать двуатомными, так как они дают с водородом только соединения типа H^2R. Конечно, то же самое относится и до трехатомных элементов. Но в меди мы видели переход от одноатомных металлов к двуатомным, а при изучении кислородных соединений наиболее подробно разобранных нами аналогов серы и фосфора мы познакомились уже с тем, что водородные соединения далеко не исчерпывают даже для этих тел, соединяющихся с водородом, всей способности к соединениям. Так фосфор образует с водородом только PH^3, как высшую степень соединения, а с хлором— PCl^5; теллур соединяется не только с H^2, но и с Cl^4, значит, в элементах не исчерпывается способность к соединениям посредством одного

какого-либо элемента, напр. хлора или водорода. Обращая же внимание на кислородные соединения, мы замечаем, что тип их всегда выше, чем соответственных водородных соединений; металлы даже вовсе не соединяются с водородом, а между тем с кислородом нередко образуют высокие степени окисления; они нередко не дают высших соединений с хлором, а между тем образуют такие соединения с кислородом. Между кислородными соединениями даже нередко нет низших, которые отвечают известным соединениям водорода или хлора. Так сера не дает ни S^2O, ни SO, хотя и образует S^2Cl^2, SCl^2 и SH^2. Не было бы никакого повода приравнивать в классификации, назначенной для понимания всей совокупности явлений, способность элементов к соединению с водородом или хлором способности соединяться с кислородом, если бы в большинстве случаев одни соединения не отвечали другим; на основании часто встречающегося повторения того же типа RX^n при соединении с O, Cl, H, способность элемента к соединению с одинаковым правом можно выводить на основании типов его соединений со всякими элементами, лишь бы эти соединения представляли простоту, летучесть и другие признаки простейших соединений. Обыкновенно для того и выбирают соединения с H и Cl, но так как наибольший интерес представляют высшие формы соединений данного элемента и как кислород именно такие и образует легче, чем H или Cl, то для суждения о высшей форме соединений данного элемента должно избирать кислородные его соединения. В этом смысле хлор нельзя считать одноатомным, ибо он дает $ClO^3(HO)$, т. е. с кислородом соединяется до предела ClX^7, тогда как с водородом дает только соединение типа ClX. Сопоставляя элементы в том порядке, в каком они располагаются по величине атомного их веса, мы можем заметить тот простой порядок, который определяет способность элементов к соединению с водородом и кислородом, как это и сделано в таблице, помещенной в начале этого тома, и при этом легко заметить, что убыль в способности соединяться с кислородом влечет за собою увеличение способности к соединению с водородом, по крайней мере, до некоторого определенного предела, за которым вовсе прекращается способность к соединению с этим последним элементом.

С водородом соединяются только металлоиды, стоящие на правой стороне (см. таблицу) рядов, а именно, начиная с конца, мы замечаем увеличение в количестве водорода, способного соединяться с элементами. Хлор и фтор соединяются с одним водорода, кислород и сера — с двумя, азот и мышьяк — с тремя, углерод и кремний — с четырьмя водорода. Для бора и алюминия до сих пор не получены водородные соединения, но есть большая вероятность в том, что если они будут получены, то будут содержать пять паев водорода. Бериллий и магний, так же как литий и натрий, подавно не соединяются с водородом, но первые, вероятно, могут соединяться, судя по аналогии, с 6-ю, а вторые — с 7-ю водорода. В доказательство последнего можно привести тот факт, что кристаллический гидрат едкого натра, выделяющийся из его крепких растворов, содержит $NaHO3H^2O$, т. е. NaH^7O^4 или еще лучше $NaH^3(OH)^4$ соответственно NaH^7, как $CH^3(OH)$

или $C(OH)^4$ соответствуют CH^4. Неполнота в ряде водородных соединений восполняется ясною последовательностью и совершенною полнотою, замечаемою в высших окислах, способных давать солеобразные соединения, образуемые элементами. Так для лития и натрия мы знаем солеобразные окислы только вида R^2O, для магния и кальция— RO. Для параллелизма сравнения увеличим формулу этих последних вдвое и получим для их состава формулу R^2O^2. Бор и алюминий дают высшие соляные окислы состава R^2O^3 и так идет далее, потому что хлор дает как высшую соляную степень окисления, заключающуюся в хлорной кислоте, Cl^2O^7, и потому и получается соответственно семи элементам (напр. Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl см. таблицу) строка высших их кислородных соединений, могущих давать солеобразные тела, написанные вверху таблицы (см. начало тома).

Нечто подобное этому замечаем и в гидратах, отвечающих этим безводным окислам, но только еще с другою особенностью весьма важного свойства, а именно: как общее правило, можно принять, что гидрат элемента, заключающий в себе один его атом, содержит, при различном количестве водорода, не больше 4-х паев кислорода, а потому для гидратов составляется следующая строка, выражающая состав высших водных соединений предыдущих элементов, расположенных в том же порядке, как и в таблице. В первой строке помещены гидраты, во второй их аналоги. [1]

$NaH^3(OH)^4$, $MgH^2(OH)^4$, $AlH(OH)^4$, $Si(OH)^4$, $PO(OH)^3$, $SO^2(OH)^2$, $ClO^3(OH)$
$NaAl(SO^4)^2$; $MgNa^2(SO^4)^2$; $AlNa(SO^4)^2$; $SiCl^4$; $POCl^3$; SO^2Cl^2; ClO^3Cl.

Не вдаваясь в другие соображения, вытекающие из такого сопоставления элементов и их соединений, обратим внимание на то, что углерод занимает центральное положение в предыдущих строках и что, вследствие того, он соединяется и с 4-мя паями водорода, т. е. действует в этом случае как элемент четырехатомный, и соединяется с 2-мя паями кислорода, образуя высшую степень соединения CO^2, при чем опять действует как 4-атомный элемент, т. е. *для него одного только и оправдывается то положение, что элемент обладает некоторым числом сродств, которым он удерживает одинаково хорошо даже такие различные элементы, как кислород, водород и хлор.* Действительно, для углерода по типу CX^4 образованы CH^4, CCl^4, CO^2, $CH^3(OH)$, $CHCl^3$ и так далее. Если же мы возьмем другой какой-либо элемент, способный соединяться с водородом, напр. хотя бы серу, то увидим, что тип кислородных и водородных соединений серы весьма различен и для кислорода тип выше, чем для водорода. Таким образом углерод выделяется между элементами следующими, чрезвычайно важными для его природы, характерными особенностями:

---

[1] Из этих примеров ясно видно, что выставленные типы гидратов не суть крайние или последние формы соединений, они приведены только для показания того, что на один атом элемента не удерживается более водяных остатков водорода и кислорода, чем это следует по правилу, которое говорит, что O^4 есть высшее количество кислорода на один атом многоатомного элемента.

1) С водородом, хлором и кислородом он дает предельные соединения типа CX^4.

2) При этом равенстве кислородного и водородного типов углерод представляет водородные соединения, не обладающие кислотными свойствами и не способные к дальнейшим соединениям, между тем легко подвергающиеся, как и другие водородные соединения, реакциям замещения, хотя не прямо металлами, а водяным остатком, хлором и тому подобными.

3) Высшее кислородное соединение углерода имеет слабый кислотный характер и вовсе не обладает основным характером, т. е. как раз в этом отношении представляет средину между высшими кислородными соединениями металлоидов, стоящих направо от него, и металлов, стоящих налево (в системе элементов, основанной на величине атомного веса, как на самом прочном и несомненном признаке атомов) и образующих более или менее энергические основные окислы.

4) Притом углерод в свободном состоянии трудно соединяется с другими элементами и имеет физические свойства, отличающие его ясно и от большинства металлов и от настоящих металлоидов.

Во всех этих отношениях ближе всего к углероду стоит **кремний** или силиций. Как углерод составляет главную и чрезвычайно существенную материальную часть животных и растительных, т. е. вообще органических веществ, так кремний составляет неизбежную составную часть землистых, в особенности горных, т. е. каменистых образований земной коры. С водородом он дает такое же соединение SiH^4, как и CH^4, не имеющее также кислотных свойств, а с кислородом он дает окисел SiO^2, обладающий свойствами слабой кислоты, как и CO^2. В свободном состоянии кремний — так же мало энергический элемент, как и углерод и, подобно ему и бору, обладает промежуточными свойствами между свойствами металлов и металлоидов. При этом сходстве кремний представляет следующее, чрезвычайно важное отличие от углерода: высшая степень окисления, т. е. **кремнезем** или окись кремния, или кремневый ангидрид SiO^2, есть тело твердое, кристаллическое, нелетучее и чрезвычайно трудноплавкое, не так, как CO^2, которое есть тело газообразное. В этом различии выражается уже много существенных особенностей кремния.

Причину этого различия едва ли не должно искать в полимерном составе кремнезема сравнительно с углекислым газом. Частицы углекислого газа наверное содержат только CO^2, как видно из плотности его паров; едва ли плотность паров кремнезема, если бы они были получены, соответствовала бы формуле SiO^2; можно думать, что она отвечала бы гораздо высшему весу частицы, именно вот на каком основании: SiH^4 есть также газ, как и CH^4; $SiCl^4$ есть также тело жидкое и летучее, кипящее при 57°, т. е. даже ниже, чем CCl^4, которое кипит при 76°. Вообще аналогические соединения кремния и углерода имеют близкие температуры кипения, если они жидки и летучи. Так хлороформ $CHCl^3$ кипит при 60°, а кремневый хлороформ $SiHCl^3$ кипит при 34°; кремнеэтил $Si(C^2H^5)^4$ кипит около 150°, а соответственное ему углеродистое соединение $C(C^2H^5)^4 = C^9H^{20}$ кипит около 120°; кремнеэтиловый эфир $Si(OC^2H^5)^4$ кипит при 160°, а аналогический ему $C(OC^2H^5)^4$ (эфир Бассета) кипит при 158°, т. е. говоря вообще, соединения кремния, если они летучи, кипят при таких же если не более низких температурах, как и соединения углерода. Они имеют и удельный объем с ними близкий в жидком состоянии, а именно чаще немного больший, чем углеродистые соединения (оттого и ки-

пят ниже), напр. объемы $CCl^4 = 94$, $SiCl^4 = 112$; $CHCl^3 = 78$, $SiHCl^3 = 84$, эфир Бассета = 186, а кремневоэтиловый эфир 201. Потому можно было бы ожидать кремневого ангидрида SiO^2, также тела газообразного, как и угольный ангидрид, а между тем это тело твердое и нелетучее, а потому с большою уверенностью можно думать, что в этом состоянии кренезем полимерен с тою формулою, которая в действительности соответствует угольному ангидриду. Доказательство этому мы видим из сравнения объемов кремневого и угольного ангидридов. Выше мы видели, что соединения кремния представляют близкий и даже больший объем частицы по сравнению с аналогическими соединениями углерода, но это тотчас нарушается лишь только мы переходим к сравнению угольного ангидрида с кремнеземом. Так объем (в жидком виде), соответствующий $CO^2 = 46$, а $SiO^2 = 23$. В соответственных солях однако опять настает прежнее отношение, так объем $CaCO^3 = 37$, $CaSiO^3 = 41$. Определяется это, по предыдущему предположению, тем, что кремнезем, переходя из состояния SiO^2 в полимерную ему форму Si^nO^{2n}, сжимается, потому что каждый раз, когда полимерия происходит, т. е. когда несколько частиц образуют одну частицу, совершается сжатие, как это можно видеть из примера многих исследованных углеродистых соединений, для которых известна и плотность паров и плотность в жидком виде. И в парообразном, и в жидком, и в твердом состоянии полимерное тело всегда представляет бо́льшую плотность, чем тело такого же состава, но меньшего частичного веса. Угольный ангидрид в жидком состоянии при 0° имеет удельный вес 0,95, или близкий к этому, следовательно объем его частицы в жидком состоянии близок к 46, тогда как кремневый ангидрид в безводном состоянии имеет удельный вес около 2,65, следовательно, объем его частицы близок к 22, если изобразить его частицу как SiO^2. Полимеризация может быть здесь и очень велика, [1] если произошло такое сильное сжатие. Когда мы переходим от таких тел, как C^6H^6 (бензол или бензин), объем которого равен 85, к таким телам, как $C^{14}H^{14}$ (дитолил), объем которого равен 182, то замечаем сравнительно незначительное сжатие. Оба эти тела полимерны; состав их выражается формулою CH, а выше приведенные формулы выражают частичные количества этих веществ. Для первого тела, т. е. для бензола, объем $CH = \frac{86}{6} = 14{,}3$; для другого же тела, для дитолила, он равен $\frac{182}{14} = 13{,}0$, т. е. сжатие здесь произошло, но незначительное, хотя объем в парообразном состоянии сократился более чем в 2 раза; в жидком же изменение объемов произошло незначительное, т. е. сближение частиц сравнительно невелико. При переходе же от угольного ангидрида к кремневому мы замечаем огромное сокращение, примерно в 2 раза, поэтому можно думать, что полимеризация кремнезема сравнительно с угольной кислотой весьма велика. Подтверждение этому мы видим в том, что угольный ангидрид есть тело газообразное, а кремнезем — тело совершенно нелетучее, тогда как в выше приведенном сравнении бензол есть жидкость, кипящая при 80°, а дитолил кипит при 280°, т. е. такою полимеризациею, какая замечена между бензолом и дитолилом, производится и незначительное сжатие, и сравнительно небольшое изменение и температуры кипения. Когда CO^2 и SiO^2 образовали соответственные соли, напр. Na^2CO^3 и Na^2SiO^3, $CaCO^3$ и $CaSiO^3$, то опять наступает приближение объемов соединений C — Si, и опять объем тела, заключающего Si, немного более, чем содержащего C. Таким образом мы думаем, что хотя кремний в большинстве своих соединений и чрезвычайно аналогичен с углеродом, но это простирается только до тех пор, пока в соединениях кремния не настала полимеризация, столь легко совершающаяся в кислородном его соединении; потому, хотя элементарный состав CO^2 и SiO^2 одинаков, но физические свойства их заставляют думать, что эти тела относятся между собою как полимеры, и потому во всех тех случаях, когда может образоваться кремнезем или его гидрат, в соединениях кремнезема не видно того резкого характера простоты, которая замечается в соединениях угольной кислоты, замечается ясное различие C — Si. Но при всем различии SiO^2 от CO^2 однако осталось между ними общим то свойство, что оба эти

[1] Вероятно, однако, что угольный ангидрид в твердом состоянии имеет плотность гораздо большую, но чтобы представить объем, равный объему кремнезема, ему должно бы иметь плотность 2,1, а такую нельзя думать, чтобы принял он и при самых низких температурах.

ангидрида относятся к самым малоэнергическим кислотам, их щелочные соединения разлагаются весьма легко кислотами, если находятся в растворах; но и в этом отношении разница уже заметна в том основном качестве, что кремнезем, как тело нелетучее, вытесняет при накаливании из соединений с щелочами даже такие ангидриды, как серный, тогда как угольный ангидрид по своему газообразному состоянию не способен этого производить ни в каких обстоятельствах. Далее мы увидим и некоторые другие доказательства полимерного состава кремнезема Si^n и O^{2n}.

Стр. 761 — 762

... Приведем еще одно соображение, ведущее к тому же заключению о кремнеземистых соединениях, как и все предыдущие. Мы видели ранее, что самый кремнезем должно представлять как вещество, имеющее значительный вес частицы, т. е. как Si^nO^{2n}, т. е. в группировке SiO^2 должно предполагать способность соединяться в более сложные частицы, а если SiO^2 может соединяться сам с собою, то он, конечно, может соединяться и с разными окислами, подобно тому, как это мы видели для хлористого алюминия $AlCl^3$, который соединяется сам с собою, образуя Al^2Cl^6, а также соединяется и с различными другими хлорангидридами, или подобно тому, как в синеродистых соединениях мы видим способность соединения с H^2O, с HCl, с H^1, а также и самих с собою; другими словами, можно думать, что те силы, которые определяют явления полимерности, совершенно одинаковы с теми силами, которые определяют способность соединения с различными другими веществами, т. е. что химические соединения также легко приписать сходству в характере связывающихся веществ, как и их противоположности, как то утверждают обыкновенно. Оттого то нам и кажется самое слово сродство верно и ясно выражающим сущность химических явлений соединений, т. е. представления, соединенные с ним не хуже, если не лучше, чем те искусственные представления о полярном различии соединяющихся тел, которые господствовали когда-то в науке и которые столь трудно из нее вытесняются. Оттого то для нас и нет противоречия во всех вышеприведенных способах объяснения состава кремнеземистых соединений, точно так, как для нас нет резкой противоположности между металлом, металлоидом, между кислотою и основанием.

Тела соединяются между собою в определенные химические соединения даже и при чрезвычайно большом сходстве, даже при материальном тождестве соединяющихся частей (это и есть полимерия) и даже в том случае, когда они могут образовать разнообразные, неопределенные химические соединения, подобные растворам и изоморфным смесям. Полагать границы между определенными и неопределенными химическими соединениями, значит совершенно произвольно стеснять круг химических сведений и закрывать глаза на те соотношения, которые без того окажутся чрезвычайно ясными. Определенное химическое соединение, как мы уже повторяли несколько раз и что согласно со всею совокупностью химических сведений, суть не что иное, как только предельные формы неопределенных химических соединений. Из расплавленной массы стекла, заключающей несомненно род раствора и ни в каком случае не какое-либо определенное химическое соединение, из такой массы при очень медленном охлаждении выделяются кристаллические, определенные химические соединения тех самых веществ, которые при более скором охлаждении могут образовать аморфную массу застывшего стекла. Это знакомо каждому, кому приходилось работать со стеклом, напр. пред паяльным столом для выдувания различных химических приборов. Некоторые виды стекла расстекловываются (как говорится), т. е. после размягчения, совершающегося при нагревании, становятся нетягучими, матовыми, непрозрачными и содержат тогда в себе кристаллические образования. При медленном охлаждении некоторых видов стекла Реомюр получил фарфоровидную массу, которая содержит в себе мелкие кристаллы определенных химических соединений, не находящихся в обыкновенном стекле. Так и подобно этому образуются и из лавы, и из некогда затвердевшей коры земной природные, кристаллические кремнеземистые образования. Мы не станем описывать эти последние во всей их общности, потому

что это составляет предмет минералогии, а упомянем только о некоторых кремнеземистых соединениях, как о примерах подобного рода соединений, а потом укажем на некристаллические кремнеземистые сплавы, имеющие практическое значение.

Глава XVIII — «Олово, титан, циркон и торий»

Стр. 793—794

. . . Другой ближайший аналог кремния есть **титан** Ti = 50 или 48? Он встречается реже, чем олово, т. е., правильнее сказать, в меньших количествах распространен в природе. Но в малых количествах он нередко сопровождает в виде своей окиси TiO^2 кремнезем в различных кремнеземистых минералах. Титан относится к группе кремния и углерода точно так, как ванадий к фосфору и азоту, или как кальций к магнию и бериллию. Притом известен еще аналог кремния — цирконий, который относится к титану точно так, как ниобий относится к ванадию или как молибден к хрому. Подобно тому как в ванадии, ниобии и тантале замечается количественное сходство в атомном составе соединений с фосфором и даже качественное сходство в некоторых, в особенности летучих соединениях, но в то же время и различие в характере кислотных ангидридов, образуемых этими металлами,— точно так и для титана и циркония замечается сходство с кремнием и оловом в количественном отношении по составу соединений, а в качественном отношении в некоторых, в особенности в летучих соединениях. Но в то же время есть и некоторая степень различия в качестве соответственных соединений: TiO^2 и ZrO^2 суть окислы гораздо менее кислотного характера, чем окисел кремния; скорее они подходят к основаниям. Весьма характерно то обстоятельство, что эти отношения, с которыми мы тотчас познакомимся, как раз выражаются и в совершенно одинаковых отношениях атомных весов. Если мы напишем ряды элементов, соответствующих азоту, углероду, бору и бериллию, то увидим, что при постепенном и правильном изменении атомного веса изменится характер элементов, и при этом более сходные в качественном отношении элементы оказываются близко стоящими друг к другу, о чем уже и говорилось в статье о ниобии.

R^2O^5	P = 31 As = 75 Sb = 122 V = 51 Nb = 94	V
RO^2	Si = 28 ? = 72 Sn = 118 Ti = 50 Zr = 90	IV
R^2O^3	Al = 27 ? = 68 In = 113 ? = 44 ?Yt = 88	III
RO	Mg = 24 Zn = 65 Cd = 112 Ca = 40 Sr = 87	II

При этом очевидно, что такие элементы, которые написаны в нижних строках групп, образуют при одинаковом содержании кислорода окислы более основного характера, кислоты более слабые, чем окислы тех элементов, которые написаны в верхних строках каждой группы. Никакого нет сомнения, что такие отношения никак не случайны, потому что единственное, коренное свойство атомов, о которых мы можем судить наиболее точно, есть именно их вес, и он-то оказывается стоящим в тесной связи со свойствами тех элементов, которым он принадлежит, как о том уже говорили несколько раз ранее и что выражено в таблицах, приложенных в начале 1-го и этого, второго, тома.

Стр. 802

. . . Именно с оловом больше всего и сходен циркон, но еще менее в нем развиты кислотные свойства, что согласно с его положением в системе по отношению к олову. Обратив внимание на ту таблицу, которая приведена на стр. 794 (или на таблицу, помещенную в начале книги), мы заметим, что в группе, отвечающей магнию и цинку, мы имеем кроме них кальций, стронций и барий, элементы более основного характера, чем Mg, Zn, Cd и отношение Ti, Zr к Si, Sn совершенно таково же, как и отношения Ca, Sr к Mg, Cd и олову, а потому и можно ожидать в цирконе более развитых основных свойств, чем в олове и кремнии.

Стр. 803—808

. . . В предыдущем заключаются почти все важнейшие данные, известные для циркона. Заметим при этом, что в цирконе подозревали, в недавнее время, особенный металл, названный жаргонием. Но этот последний оказался, при более тщательных исследованиях, ураном. Берцелиус уже давно отличил от циркония очень сходный с ним металл **торий** Th = 231. [1] Он встречается очень редко в виде силиката, тория $ThSiO^4 2H^2O$. Этот последний изоморфен с цирконом, имеет удельный вес 4,8. Таков же состав оранжита, но в нем находится подмесь свинца, и удельный вес от того повышается. Найден также торий в виде своей окиси, в некоторых пирохлорах, эшинитах и др. редких минералах, содержащих ниобиевые соли. Разлагая торит или оранжит крепкою серною кислотою при температуре ее испарения, делают кремнезем нерастворимым, а окись тория переходит

[1] Обыкновенно (как и в таблице 1-го тома) торию придают вдвое меньший атомный вес, но так как исследования Хидениуса и Делафонтена показали его сходство и изоморфизм во фтористой соли с титаном, цирконом и оловом, то окиси тория и должно придать состав окисей этих металлов. Основные свойства этой окиси согласны с ее положением в системе, как это видно по таблице, помещенной в начале этого тома. Th и U дают ясные основные окислы, потому что относятся к четным рядам и имеют большие веса атомов, см. статью мою в Журнале Рус. Хим. Общества 1871 г. № 2.

в раствор при действии холодной воды на прокипяченный с водою (кипящая вода не растворяет) остаток. Пропуская сернистый водород, выделяют свинец и другие подмеси, а потом гидрат окиси тория осаждают аммиаком. Если растворить этот гидрат опять в соляной кислоте, а именно в наименьшем ее количестве, а потом прибавить щавелевой кислоты, то осаждается щавелево-ториевая соль в виде белого осадка, нерастворимого в избытке щавелевой кислоты, чем и пользуются для отделения этого вещества от многих других. Однако, в этом отношении он сходен с некоторыми цериевыми металлами, к которым приближается и во многих других отношениях. Гидрат окиси тория студенист; при накаливании оставляет неплавкую окись ThO^2, способную при сплавлении с бурою давать квадратные кристаллы такой же формы, как и окись олова или титановый ангидрид; удельный вес 9,7. Но основные свойства в окиси тория гораздо более развиты, чем в предыдущих окислах, и даже углекислоты, при сплавлении с содой, она не выделяет, т. е. она есть основание гораздо более энергическое, чем ZrO^2, что подобно тому отношению, которое замечается между окисью сурьмы и мышьяковым ангидридом; при высшем пае в том же ряду основные свойства увеличиваются в естественных группах элементов, напр. K, Rb, Cs, или Ca, Sr, Ba, а также в Ti, Zr, Th — все эти относятся к четным рядам таблицы, помещенной в начале тома.

Плавиковая и щавелевая кислоты выделяют окись тория в виде соответствующих солей вполне из растворов так же, как и сернокалиевая соль, и в этом отношении окись тория представляет преимущественное сходство с цериевыми металлами. Хлористый торий, $ThCl^4$, представляет ясно кристаллический возгон, образующийся при накаливании смеси окиси тория с углем, в струе сухого хлора, который притягивает из воздуха влагу, и вот эти то признаки указывают до некоторой степени на его сходство, с одной стороны, с соединениями магния, а с другой стороны, с соединениями олова, циркона и т. п. Фтористый торий осаждается в виде кристаллов, содержащих $ThF^4 4H^2O$, а кристаллическая соль $K^2ThF^6 4H^2O$, образующаяся при нагревании водной окиси тория с K^2HF^2, представляет тяжелый порошок, также мало растворимый в воде. Хлористый торий, при накаливании с калием, дает металлический порошок тория, представляющего удельный вес 7,8, загорающегося на воздухе и мало растворимого в слабых кислотах.

Вопрос о пае тория тесно связан с вопросом **о пае церия** и сходных с ним элементов цериевой группы, потому что торий очень сходен с цериевыми металлами и даже во многих случаях их сопровождает. То соотношение между свойствами элементов и их атомным весом, о котором столь много раз было говорено в этом сочинении и которое выражено вполне в таблице, приложенной в начале этого тома, [1] это соотношение заставляет изменить атомный вес церия. По атомному весу, принятому ныне, Ce = 92, низшая степень окисления церия уподобляется магнезии CeO, а высшая имеет состав Ce^3O^4 — обе дают соли. При этом Ce = 92, должен занять место около циркония, Zr = 90, а именно, вероятнее всего между ним и Rb = 85, Sr = 87, но такое место для церия не пригодно, потому что рубидий дает постоянную окись Rb^2O, стронций SrO или Sr^3O^2, а цирконий ZrO^2 или Zr^2O^4, а потому промежуточный элемент с атомным весом 89 должен давать прочную окись R^2O^3, а церий имеет больший атомный вес, и окись Ce^2O^3 для него не получается. Поместить Ce между Zr и Nb и подавно нет повода. Сделанное мною в последнее время определение теплоемкости металлического церия (= 0,05) показало, что употребляемые нами формулы цериевых соединений неверны, что пай Ce должно изменить. Ныне неизвестны ни случаи изоморфизма, ни плотность паров

[1] Эта таблица и предлагаемое здесь изменение в атомном весе церия изложены мною в статье, помещенной в Бюллетенях Академии Наук за 1870 год.

какого бы то ни было из соединений церия, т. е. к нему не было приложено ни одного из способов, дающих возможность установить настоящий атомный состав соединений.

Потому немудрено, что состав цериевых соединений установлен не точно. Определение теплоемкости, сделанное мною, заставляет считать, что пай церия Ce = 138 и что низшая окись церия имеет состав глинозема R^2O^3, то есть Ce^2O^3. Если церию придать пай 138, а его низшей (обыкновенной) окиси состав R^2O^3, то высшая, могущая еще давать солеобразные соединения, окись церия выразится формулою CeO^2, такою же как и ThO^2, и тогда церий встанет и по величине своего атомного веса в группу элементов, дающих высшие окислы состава RO^2 (в четных рядах) Ti = 50, Zr = 90, Ce = 138, Th = 231, совершенно подобную группе Mg = 24, Zn = 65, Cd = 112, Hg = 200 или, еще лучше, уподобляемую хотя менее полным группам: Ca = 40, Sr = 87, Ba = 137 или Cr = 52, Mo = 96 (W = 184), U = 240. В каждой группе высшая степень окисления всех элементов, способная давать соли, имеет один состав. Так в группе Ti все элементы дают окись RO^2, что и выражено в упомянутой таблице. Церий, Ce = 138, поместится тогда по *отношению к* C, Si, Ti *на такое место, на котором барий стоит по отношению к* Be, Mg, Ca. Действительно, пай бериллия менее пая углерода, пай магния менее пая кремния, пай Ca менее, чем Ti, и пай бария тогда окажется немного менее пая церия. Барий хотя дает окись такого же состава, как и бериллий, магний и кальций, но он образует гораздо более энергическое основание, чем BeO и т. п. Таков же точно и церий; он дает основание несравненно более энергическое, чем CO^2, SiO^2, TiO^2. Для высшей степени (стр. 192, 193, она названа бурою окисью) окисления церия при этом получается формула CeO^2, гораздо более простая, чем прежде употреблявшаяся, и это очень согласно с теми ясными основными свойствами, какие ей принадлежат. Для нее получены напр. двойные, хорошо кристаллизующиеся соли, напр. $(KNO^3)^2Ce(NO^3)^4\ 2H^2O$, показывающие, что эта окись, как и сходная с нею по составу ZrO^2 или ThO^2, суть основания, могущие давать соли состава RX^4.

Итак, руководствуясь теми соображениями об отношении паев, какие замечены нами для огромного ряда знакомых уже нам соединений, можно было думать, что цериевые соединения имеют другой состав, чем им придают обыкновенно. Это предположение подкрепилось для церия определением его теплоемкости, и вероятно паи спутников его (La, Di, Yt, Er, см. выноску стр. 192) также должно будет изменить, а тогда и эти последние найдут свое место в системе элементов, как это и означено в таблице, приложенной в начале этого тома. При этом для окисей иттрия, дидимия и эрбия приняты формулы такие же, как и для глинозема, а для окиси лантана так же, как для кремнезема. Так при формуле Er^2O пай эрбия = 56, при формуле ErO он = 112, при допущении же глиноземной формулы Er^2O^3 пай эрбия = 169, что и позволяет поместить тогда этот металл в 8-й ряд III-й группы.

На основании совершенно тех же соображений, какие выше сделаны для церия, можно было заключить, что **индию** приписывается не надлежащий атомный вес In = 75. В самом деле, придавая окиси индия формулу InO (его соединения описаны на стр. 188 и следующих), и считая In = 75, индий не помещается в ряду других элементов, образующих окислы состава RO, т. е. не входит в группу бериллия, магния, кальция и т. п. Эта группа совершенно полна; в ней, если могут быть аналоги, то в ряду элементов только с весьма высокими паями. По величине атома индий должно бы поместить между Zn = 65 и As = 75 или между As = 75 и Se = 78, но все элементы этого рода дают соляные окислы с высшим содержанием кислорода: R^2O^3, RO^2.., а для индия, кроме окиси RO, другой дающей соли неизвестно. Притом окись индия представляет и некоторые характерные признаки, незамеченные у окисей вида RO. Так, напр., водная окись индия осаждается из раствора индиевых солей углебаритовою солью, что свойственно только окислам состава R^2O^3, а не окислам вида RO. Это наводит уже на мысль о том, что окиси индия должно придать состав глинозема. Притом водная окись алюминия во множестве своих реакций представляет сходство с водною окисью магния и цинка, с которыми обыкновенно и сравнивается окись индия. Отличия незначительны; так напр., водная окись алюминия растворяется в едком кали, а водная окись магния не растворяется, но водная окись цинка растворима и в едком кали и в едком аммиаке, тогда как водная окись алюминия в NH^3 не растворяется. Так точно

и водная окись индия растворяется в едком кали, но не растворяется в едком аммиаке. Переменивши формулу ее окиси на такую, которая свойственна глинозему, получаем пай индия 113, потому что In^3O^3 должно переменить в In^2O^3, следовательно 3 прежних пая индия должно приравнять 2-м новым. При формуле окиси In^2O^3, аналогия с глиноземом выставляется с положительностью. Тогда и положение индия, в системе элементов, станет совершенно определенным и соответственным его свойствам, он входит в ту же группу, в которой находится и алюминий. Действительно, индий тогда относится к олову совершенно точно так же, как алюминий к кремнию, или как таллий относится к свинцу. Действительно, Al = 27,3, больше пая магния, Mg = 2,4 а меньше пая кремния, Si = 28. Точно так и новый пай индия, In=113, окажется больше пая кадмия, Cd=112, и меньше пая олова, Sn = 118. Объем атома индия окажется как раз в промежутке между объемом олова и кадмия, что видно и по удельным весам. Именно, удельный вес олова = 7,2, индия = 7,3, а кадмия = 8,6. Таким образом, придавая окиси индия формулу глинозема, мы все его свойства выставим с положительностью и найдем ему надлежащее место в ряду других элементов. Но утвердить пай, по нынешним сведениям, возможно только при посредстве знания теплоемкости, плотности паров и изоморфизма, а потому необходимо было подтвердить предшествующие соображения одним из этих способов. Это и сделано было мною для убеждения в справедливости приводимых выше воззрений, и мои опыты, а также и сделанные Бунзеном («Annalen» Поггендорфа 1870 года, сентябрь) определения теплоемкости индия показали, что теплоемкость этого металла = 0,057. При умножении на 113 получается произведение такое же, как и для других элементов. Этим подтвердилась справедливость того начала, выражающего зависимость свойств от атомного веса элементов, которое положено в основание всего этого сочинения.

Поэтому к прежним способам убеждения в справедливости атомных формул соединений ныне должно прибавить еще новый способ, именно, основанный на соотношении между величиною атомных весов и естественным сходством элементов, что и выражается в таблице, приложенной в начале этого 2-го тома.

Итак, подобно тому, как в группе щелочных металлов или, если угодно, металлов, образующих соляные окислы состава R^2O, мы видели кроме лития, натрия, меди и серебра еще более энергические, основные металлы K, Rb, Cs, точно так, в группе щелочно-земельных металлов, образующих соляные окиси состава RO, мы видим, кроме бериллия, магния, цинка и кадмия еще более энергические основные металлы кальций, стронций, барий; совершенно точно так, в группе элементов, образующих соляные окислы состава RO^2, мы видим кроме C, Si, Sn еще и элементы, дающие более основные (менее кислотные) окислы Ti, Zr, Ce, Th, точно так же в группе элементов, дающих окиси состава R^2O^5, видим кроме N, P, As, Sb, еще Y, Nb, Ta, а в группе (табл. VI) элементов, дающих высшие окиси вида RO^3, кроме S, Se, Te встречаем еще элементы, дающие более слабые (более основные) кислоты Cr, Mo, W и U (считая его пай за 240, как выражено на стр. 383 и как принято в таблице). Заметим, что сходство и взаимное нахождение в природе как раз соответствуют в этом случае той естественной группировке, которая выражена этим сопоставлением и ясно обозначена таблицею, приложенною в начале этого тома.

Глава XIX — «Платина и ее спутники: палладий, родий, рутений иридий и осмий»

Стр. 809—814.

В предшествовавших главах мы познакомились с семью формами соединений RX^n, где n менялось от 1 до 7, и с семью группами элементов, представителями которых и могут служить из элементов с малым атомным весом (типические элементы): Li, Be, B, C, N, O, F,

как это и видно в таблице, приложенной в начале этого тома. Притом в каждой группе элементов, не считая вышеупомянутые типические элементы, встречаются элементы двух родов. Так между элементами II группы, кроме бериллия, мы видели Ca, Sr, Ba — элементы резко основные (окись их RO энергическое основание) и другие Mg, Zn, Cd, окислы которых образуют менее энергические основания. То же повторялось и во всех группах. Это согласно и с тем изменением в атомном весе, какое замечается при переходе от одного к другому из элементов одной группы, как это знакомо нам из примеров, и что выражено упомянутою таблицею. Таким образом два ряда элементов образуют период: напр., соответственно типическому ряду Li, Be, B, C, N, O, F, встречаем следующие два ряда: Rb, Sr, —, Zr, Nb, Mo, — как ряд более основных элементов, и следующий за ним ряд Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, J, элементов более кислотного характера, что видно при сравнении соответствующих по форме окисления соединений Rb и Ag, Sr и Cd, Zr и Sn, Nb и Sb, Mo и Te. При одинаковых формах окисления члены второго ряда дают менее энергические основания или более энергические кислоты, по сравнению с членами первого ряда. Таким образом, хотя в Ag, Cd и пр. повторяются многие (особенно количественные) свойства Rb, Sr..., так что от Rb до Ag замечается **малый период** элементов, но оба ряда, от Rb до J включительно, образуют один **большой период**. В малом периоде 7 членов, как в типическом ряде. Этот период исчерпывает количественные различия, особенно по отношению к формам окисления, а в большом периоде повторяются не только формы окисления, но и формы соединения с водородом, равно как и другие, так сказать, качественные сходства. Этот большой период представляет в крайних своих членах наибольшее химическое различие, какое замечается напр. между такими металлами, как K, Rb, Cs, и такими металлоидами, как Cl, Br, J. В средине каждого такого большого периода сходятся такие элементы, как Cr, Mn... Cu, Zn или Nb, Mo... Ag, Cd, и вот в этом-то центральном, если можно так выразиться, положении помещаются в системе элементы железного ряда: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, и совершенно такое же положение в других периодах элементов с большим весом атома занимают два ряда платиновых металлов, как это следует по величине их атомного веса (см. таблицу, группа VIII, составляющая ее переход к I группе — оттого то она и не повторяется в каждом ряде, а через ряд. в четных рядах она есть, а в нечетных рядах ее нет). Сопоставив в этом отношении элементы, увидим ясно то, что желательно было здесь выразить. В прилагаемом сопоставлении нет величин атомного веса (для удобства печати), но элементы расположены по порядку изменения этих величин.

K, Ca, —, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, —, —, As, Se, Br,
Rb, Sr, Yt?, Zr, Nb, Mo, —, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, J,
Cs, Ba, Di?, Ce, —, —, —, —, —, —, —, —, —, —, —, —, —, —,
—, —, Er?, La?, Ta, W, —, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, —, —,
—, —, —, Th, —, U, —, —, —, —, —, —, —, —, —, —, —, —.

Мы не привели в этой таблице только H и другие 14 наиболее легких типических элементов.

Это сопоставление ясно показывает место, занимаемое платиною и ее спутниками, о чем мы тотчас скажем еще подробнее, а также и место тех тяжелых металлов Au, Hg, Tl, Pb, Bi, к описанию которых перейдем, познакомившись с платиновыми металлами. Заметим при этом, что естественность перехода от Ti, V к Cu, Zn при посредстве элементов железной группы оправдывается всеми знакомыми нам особенностями входящих сюда тел и точно так же переход от Zr, Nb, Mo к Ag, Cd, In при посредстве Ru, Rh, Pd вполне согласен с истиною, точно так же как и помещение Os, Ir, Pt между Ta, W, с одной стороны, и Au, Hg, с другой. Во всех этих трех случаях элементы меньшего атомного веса (Cr, Mo, W) способны в своих высших степенях окисления давать кислотные окислы, обладающие свойствами ясных, но мало энергических кислот (в низших окислах они дают основания), а элементы большого атомного веса (Zn, Cd, Hg) даже и в высших своих степенях окисления дают ясные основания, но с мало развитыми основными свойствами. Таковы же, как мы знаем уже, и свойства элементов группы железа, а в платиновых элементах эти промежуточные свойства **слабых кислот и слабых оснований** развиты с положительною ясностью. Окислы PtO^2, IrO^2, OsO^4 нельзя почти назвать ни основаниями, ни кислотами, они способны к соединениям обоих родов, и притом те и другие слабы.

К числу **платиновых металлов** относятся **шесть** упомянутых в заглавии. Атомный вес платины, иридия и осмия близок к 197—200, а палладия, родия и рутения к 104—106.

Таким образом здесь, собственно говоря, есть два разряда металлов, притом совершенно параллельных между собою; три члена в первом разряде и три члена во втором, а именно: платина (Pt) представляет сходство с палладием (Pd), иридий (Ir) с родием (Rh), осмий (Os) с рутением (Ru), все они вместе образуют одну группу так называемых платиновых металлов. **Эта группа** характеризуется, подобно группе железной (стр. 305 и 306), **множеством общих признаков** как в физическом, так и в химическом отношениях, и притом между платиновыми металлами и металлами **железными** существует также не мало общих признаков, в особенности если сравнить иридий и родий с кобальтом, а платину с палладием и никкелем. В осмии и рутении сходство с железом (как выставлено в таблице) развито в гораздо меньшей мере, чем с марганцом, так что может быть рутений и осмий суть аналоги марганца, а не железа. Такое сходство платиновых и железных металлов выражено в общей таблице элементов тем, что эти металлы отнесены к одной VIII группе. В трех рядах (железо, рутений и осмий), находящихся в этой группе, поставлены, кроме собственно железных и платиновых металлов, еще медь, серебро и золото, так как они по величине паев и по множеству физических и химических признаков, составляют явственный переход от других металлов этой группы к металлам таким, как цинк, кадмий и ртуть. Сходство же как железных металлов, так и платиновых в физическом отношении

выражается и обусловливается прежде всего тем, что атомные количества элементов этой группы, обладают **близкими** и притом **весьма малыми атомными объемами**. Мы видели (стр. 305), что железные металлы имеют объем атомов, близкий к 7, у металлов, аналогичных палладию, объем близок к 9, у аналогов платины к 9,4. Притом в ряду Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn крайние имеют большие объемы, а именно Ti = 9, Zn = 9, т. е. мы видим, что истинным железным металлам принадлежит наименьший объем атома. Точно так же в ряду палладия, идя от Zr = 22, Mo = 11, мы имеем наименьший объем атомов для платиновых металлов, так как он равен 9; следующее за ними Ag имеет уже объем 10, Cd = 13. Совершенно точно так же в ряду платины наименьший объем принадлежит металлам платиновой группы. Действительно W = 10, у платиновых металлов равен 9,4, Au = 10, Hg = 15. Эта относительная незначительность атомного объема отвечает значительной тугоплавкости и вязкости, свойственных всем железным и платиновым металлам и малой их химической энергичности, что особенно резко выступает в тяжелых платиновых металлах. [1] Все платиновые металлы или вовсе не окисляемы или трудно окисляемы, и их соединения весьма **легко восстановляются** при накаливании и при действии разных восстановителей, причем отделяется из соединений кислород или галоидные группы и остается металл. Это такой признак для платиновых металлов, который определяет множество их реакций и то обстоятельство, что эти металлы встречаются в природе только почти исключительно в самородном состоянии. Восстановляемость их так велика, что хлористые их соединения разлагаются даже газообразным водородом и в особенности при взбалтывании, нагревании и при некотором давлении. Понятно уже при этом, что такие металлы, как цинк, железо и т. д., выделяют их из растворов чрезвычайно легко, чем и пользуются даже в практике и при химической обработке платиновых металлов. Их всегда можно выделить из растворов или посредством газообразного водорода, или посредством цинка и т. п. восстановителей.

Все платиновые металлы, как и металлы железного ряда, имеют серый цвет и, сравнительно, малый металлический блеск, и в этом отношении их порядок совершенно такой же, как и для настоящих

---

[1] *Притом здесь ясны два обстоятельства, часто упускаемые из вида. Во первых то, что не от одного объема (расстояния) атомов зависит способность окисляться, восстановлять и пр., п. ч. Fe имеет меньший объем, чем Pd, а этот меньше, чем Pt а относительно способности окисления их порядок обратный, а судя по другим примерам нередко судят абсолютно и приписывают одной малости объемов или близости расстояний малую энергичность (см. стр. 200) таких элементов, как Ag, Hg, Pt, Au и др. Очевидно, что химическая энергия есть функция не только атомных расстояний, но и весов, и притом довольно сложная, природу которой можно будет знать только тогда, когда найдутся средства мерить величину химической энергии. С другой стороны, сравнивая на основании таблицы, приложенной на прошлой странице, объемы всех соответствующих элементов, мы видим, что для них постоянно с возрастанием пая увеличивается объем, хотя и мало. При переходе от калия к рубидию или от кальция к стронцию и барию возрастание значительно, но уже при переходе от хрома к молибдену и вольфраму оно мало, а при переходе от селена к теллуру или от брома к иоду ничтожно.*

металлов железного ряда, потому что никкель более легкоплавок и более белого цвета, чем кобальт и железо, и точно так же палладий более и легкоплавче родия и рутения и платина сравнительно легкоплавче и белее, чем иридий и осмий. Солеобразные соединения этих металлов имеют красные или желтые цвета, как то свойственно и большинству металлов железного ряда. Но и здесь, как в металлах железного ряда, разные формы окисления представляют разные окрашивания. Притом некоторые сложные соединения платиновых металлов, как некоторые сложные соединения железного ряда, или имеют особенно характерные и яркие цвета, или иногда бывают даже и бесцветны.

Как в металлах железного ряда, так и здесь замечается взаимное сопровождение и именно так, что платиновые металлы все суть **спутники** друг друга **в природе**. В природе они находятся только в самородном состоянии, как сказано выше, и притом найдены исключительно только **в россыпях**, в немногих, сравнительно, местностях. Россыпи эти конечно произошли от разрушения некоторых каменистых пород; но коренных месторождений платиновых металлов неизвестно. Добываются они из россыпей на основании того, что имеют весьма значительную плотность, что и дозволяет струе воды отмывать от них легко подмесь песку и глины. Платиновые россыпи известны преимущественно на некоторых речках Уральского хребта, а также в Бразилии и немногих других местностях. Промытая из россыпей платиновая руда представляет более или менее крупные зерна, иногда как бы полусплавленные желваки, нередко находимые в змеевиках и известняках.

Стр. 816 — 817

... Все, что сказано здесь, так ясно сближает элементы железного ряда с платиновыми, что VIII группа приобретает естественность, какую только можно требовать при некотором своеобразии или индивидуальности в характере каждого элемента. Потому то и можно думать, что сопоставление, выставленное в таблице, отвечает самой природе дела, и вследствие того необходимо думать, что пай осмия и иридия, насколько они известны в настоящее время, определены недостаточно точно. Это выводится на основании того, что пай никкеля больше пая железа, и палладий, отвечающий никкелю, действительно представляет больший пай, чем рутений, скорее отвечающий железу или марганцу, чем кобальту или никкелю. Но осмий представляет, по ныне известным определениям, больший пай (Os=199), чем платина, тогда как, судя по выставленному отношению, следует ожидать для осмия меньший пай, чем для платины, а между тем для платины пайный вес определен в 197. На основании такого сравнения между величинами атомного веса и свойствами элементов, как в отдельном состоянии, так, и в особенности, в их соединении, необходимо заключить, что пай осмия должен быть меньше пая платины, а потому вероятно, что пай осмия при более точных определениях сделается меньше, чем то принимается ныне, а именно, вероятно он будет близок к 195 или 196. Можно также думать, что пай платины и золота будет более точными определениями увеличен. В таблице, приложенной в начале этого тома, употреблен пай осмия, уже перемененный на основании этих соображений.

Что касается до величины атомного веса платиновых металлов (напр. для Pt = 197, а не $^1/_2$ или $^1/_3$ этого или вдвое более и т. п.), то он находится с положительностью на основании тех соединений, которые образуют эти элементы (так для осмия известны $OsCl^2$, $OsCl^3$, $OsCl^4$, OsK^2O^4, OsO^4 — если изменить пай,

то эти простые формулы превратились бы в более сложные) и на основании того соответствия, какое существует между ними и металлами железного ряда, а также и на основании определения плотности паров OsO^4, найденной Девиллем, и, что всего важнее, на основании определения теплоемкости платиновых металлов (Реньо и Бунзен). Так теплоемкость рутения равна 0,061, что дает при помножении ее на атомный вес рутения (104) произведение 6,3, такое же, как и для других элементов (стр. 105). Для других платиновых металлов теплоемкость равна следующим величинам: Rh = 0,058, Pd = 0,059, Os = 0,031, Ir = 0,033 и Pt = 0,033. Эти числа, помноженные на принимаемые атомные веса этих элементов, дают произведение, равное 6,3 — 6,5, т. е. такое же, как и для всех остальных элементов.

Платина получена в первый раз в прошлом столетии из Бразилии, где она называлась серебрецом (platinum). Уотсон в половине прошлого столетия характеризовал платину как отдельный, самостоятельный металл. В 1803 г. Волластон открыл в платине палладий и родий, и около того же времени Теннант отличил в ней *иридий и осмий*. Казанский профессор Клаус, в сороковых годах исследовавший платиновые металлы, открыл в них рутений, и ему обязана наука многими важными открытиями в истории платиновых элементов, так напр. указанием замечательного сходства между рядами Pd—Rh—Ru и Pt—Ir—Os.

Стр. 825—828

. . . Описанные выше свойства платины повторяются иногда с большою отчетливостью, иногда с некоторыми оттенками в упомянутых выше спутниках и аналогах этого металла, но конечно есть и ясные пункты различия. В отношении к формам соединений должно заметить, что все платиновые металлы дают при некотором избытке хлора или окислителей тела типа RX^4, напр. RO^2, RCl^4 и т. п., где X однороден. Эта форма есть высшая для платины и палладия, остальные платиновые металлы **дают** еще, **как железо кислоты**, типа RX^6, или точнее $H^2RO^4 = RO^2(HO)^2$ (тип серной кисл.), но они как и железная или марганцовистая кислота, известны только в форме солей, состава K^2RO^4 или $K^2R^2O^7$ (как двухромовая соль). Получаются эти соли так же, как марганцовистая и железная соли, сплавлением окисей и даже самых металлов с селитрою и еще лучше с перекисью калия. Такие соли растворимы в воде, легко раскисляются, с кислотами не выделяют кислотных ангидридов, а распадаются или (как соль железн. кисл.), образуя кислород и основную окись (так реагируют иридий и родий, так как они не дают еще высших форм окисления), или переходя в низшую и высшую формы окисления, то есть реагируя, как соль марганцовистой (или отчасти как азотистой, фосфористой) кислоты. По этой последней форме реагируют осмий и рутений, способные давать **высшие формы окисления**, OsO^4 и RuO^4, а потому сущность реакции распадения для них представится равенством: $2OsO^3 = OsO^2 + OsO^4$. Эта последняя форма окисления столь своеобразна, что о ней мы скажем вскоре гораздо подробнее, а теперь пока заметим, что ни Pt — Pd, ни Ir — Rh не дают такой формы окисления. Из того можно бы заключить, что Os — Ru будут элементами вообще труднее восстановляемыми, чем Pt, но на деле не так. $PtCl^4$ не отдает своего хлора едкому натру, а все прочие металлы из RCl^4 отдают легко $^1/_2$ или $^1/_4$ хлора, при чем часть их хлора действует тогда на натр, как

свободный хлор; восстановители более энергические и нагревание разлагают еще легче, чем $PtCl^4$ соединения RCl^4 других платиновых металлов (см. ранее). Палладий хотя дает (с Cl) такие же формы соединения, но восстановление его идет несравненно легче; для иридия и подавно. $IrCl^4$ действует как окислитель, легко отдает свой хлор множеству веществ, при нагревании его легко отделяет и только при низких температурах хлор и царская водка переводят его в $IrCl^4$. Выделяя хлор, иридий дает легче и чаще весьма прочную нерастворимую в воде (но растворимую в KCl, потому что образуется K^3IrCl^6) $IrCl^3$ (может быть это тело есть $Ir^2Cl^6 = IrCl^2IrCl^4$), чем $IrCl^2$. Эта форма, отвечающая IrX^3, очень прочна и отвечает **основной окиси** Ir^2O^3, подобной окисям Fe^2O^3 и особенно Co^2O^3. Оттого этой форме соответствуют и такие же аммиачные соединения, как окиси кобальта. Хотя иридий и дает кислоту в виде соли $K^2Ir^2O^7$, но отвечающего хлористого соединения $IrCl^6$ он, как и железо, даже как и хром, не дает. Вообще здесь, как и в других элементах, нельзя еще по окисленным формам судить об хлорных. Как нет SCl^6, а только SCl^2, так, хотя есть $IrO^2(RO)^2$, но нет $IrCl^6$, а только $IrCl^4$, но и эта не прочна, подобно SCl^2—легко отдает часть хлора. Из этого ясно, что в иридии в некотором смысле проявляется характер Te, Cr, Co—словом элементов, аналогических сере отчасти по качеству и особенно по количеству образуемых соединений. С иридием в этом отношении очень сходен родий (как Pt с Pd). Он даже повидимому вовсе не дает $RhCl^4$, вероятно она чрезвычайно легко разлагаема, а $RhCl^3$ очень прочна, как и многие соли вида RhX^2, хотя по общему свойству платиновых элементов и эти соли легко восстановляются жаром и сильными реагентами до металла. Столь же между собою сходны осмий и рутений. Осмий дает при действии сухого хлора $OsCl^4$, но этот последний с водою (или осмий с влажным хлором) дает OsO^4, вероятно по уравнению $3OsCl^4 + 6H^2O = 2OsO + OsO^4 + 6HCl$, хотя большая часть и разлагается тогда на $Os(OH)^4$ и 4HCl, т. е. как хлорангидрид кислоты. Вообще в осмии этот кислотный характер более, чем в Pt, Ir. Выделив хлор, $OsCl^4$ дает непрочную $OsCl^3$ и прочную растворимую соль $OsCl^2$, отвечающую по свойствам и реакциям $PtCl^2$. Таков же по отношению к галоидам рутений. Вот важнейшие для понимания форм соединения факты, относящиеся до платиновых металлов. Их можно представить себе в виде следующего сопоставления.

	Тип RX	Тип RX^2	Тип RX^3	Тип RX^4	Тип RX^6	Тип RX^8
Pt и Pd . .	Pd^2O,PdH	RCl^2, RO	Не дают	RCl^4, RO^2	Не дают	Не дают
Ir и Rh . .	Не дают?	Малоизв.	RCl^3, R^2O^3	RCl^4, RO	$RO^2(OK)^2$	Не дают
Os и Ru . .	Не дают?	RCl^2, RO	RCl^3, R^2O^3	RCl^4, RO^2	$RO^2(OK)^2$	OsO^4RuO^4

И так все платиновые металлы, как и Pt сама, дают по крайней мере две степени окисления, и низшие степени более основны, чем высшие. Для каждой пары металлов, т. е. Pt — Pd, Ir — Rh, Os — Ru, высшие формы окисления и охлорения происходят легче, полнее и совершеннее для более тяжелого металла Pt, Ir, Os, чем для легкого

Pd, Rh, Ru. Для Pd четыреххлористое соединение $PdCl^4$ очень не прочно, легко переходит даже при разбавлении раствора в $PdCl^2$; для Rh даже неизвестно $RhCl^4$ (переходит $RhCl^3$), а для Ru соединение $RuCl^4$ известно только в форме **растворимой** двойной соли K^2RuCl^6, дающей раствор розового цвета, легко выделяет хлор, образуя K^2RuCl^5. Иридий, сплавленный с перекисью калия и селитрою, легко дает иридово-калиевую соль, малорастворимую в воде и развивающую хлор с HCl, родий при действии хлора и щелочи дает,—но еще более непрочную соль родиевой кислоты, осмий в условиях окисления легко дает осмовый ангидрид OsO^4, чего не образует прямо сходный с ним рутений. Но последний также способен дать RuO^4. Для этого сперва готовят растворимую RuK^2O^4, сплавляя Ru с KHO и селитрою или $KClO^3$, а потому при действии кислот разлагаются на RuO^2 и RuO^4. Для осмия соль осмистой кислоты OsO^4K^2 происходит восстановлением OsO^4 в присутствии щелочей. Итак, хотя рутений по своим формам окисления и соединения (в количественном отношении) сходен с осмием, но относительно способности окисляться и давать соль K^2RuO^4, он сходен с иридием, а родий в этом отношении напоминает скорее платину. Значит палладий труднее всех других платиновых металлов дает высшие формы окисления, а осмий легче, зато палладий легче образует низшие формы окисления (Pd^2O получается из PdO при слабом накаливании, пока отделяется кислород, а PdO образуется из солей PdX^2 при действии щелочей), а потому относительно окисляемости в высшие возможные формы Pd ниже Pt, как Rh ниже Ir, а Ru стоит ниже Os.

Стр. 833 — 836

... Относительно этой формы окисления RO^4 прежде всего должно заметить, что она высшая из известных форм. Сопоставляя элементы в группы, как это сделано в таблице, приложенной в начале этого тома, мы видим, что по порядку распределения элементов следует, чтобы в элементах VIII группы выразилась высшая форма окисления и притом именно состава RO^4. Ни в Ir, ни в Pt ее нет, а дойдя в Os до наивысшей формы окисления, в элементах опять убывает способность давать высшие формы. Для Ir даже форма RO^3 не прочна (она впрочем почти не исследована), для Pt форма RO^2 есть высшая, в Au, следующем за платиною, существует форма AuO, но в то же время есть и формы R^2O и R^2O^3. С этих пор опять начинает правильно возрастать эта способность. Одно несомненно здесь: правильное и **постепенное изменение в величине атомного веса влечет за собою** (см. табл.) **правильное и постепенное изменение** как в качественной, так и в количественной **способности элементов к соединениям** и притом здесь есть **периодическая повторяемость** и качественных и количественных признаков, согласная с постепенным возрастанием атомного веса. Это есть вывод всех сличений, сделанных в этом отношении, [1] и это открывает, по нашему мнению, новую точку зрения на элементы, хотя при всей видимой простоте дела ныне еще и нет возможности утвердить какую-либо гипотезу, достаточно объясняющую этот закон периодичности. Не вдаваясь в эту область, я только выставляю здесь законность, управляющую всею совокупностью сведений об элементах и ставящую их сравнительное изучение на почву точного обобщения, потому что исходным пунктом в этом случае служит несомненно наблюдаемая и подлежащая точному изучению вели-

[1] См. статьи мои в Журнале Русск. Хим. Общества 1869, 1870 и 1871 гг.

чина, называемая атомным весом. Легко предположить, но ныне пока нет еще возможности доказать, и может быть это вовсе даже неверно, и во всяком случае подлежит еще большому сомнению (стр. 251), что атомы простых тел суть сложные существа, образованные сложением некоторых еще меньших частей (ультиматов), что называемое нами неделимым (атом) — неделимо только обычными химическими силами, как частицы неделимы в обычных условиях физическими силами, однако, несмотря на шаткость и произвольность такого предположения, [1] к нему невольно склоняется ум при знакомстве с химией. Оттого такое учение повторяется в разных формах уже давно, и выставленная мною периодическая зависимость между свойствами и весом, повидимому, подтверждает такое предчувствие, если можно так выразиться, столь свойственное химикам. При этом объясняется и тот факт, что в большей части случаев энергия уменьшается с возрастанием атомного веса, как будто получается из ультиматных частей очень сложная группа, несклонная уже к подвижности, что можно уподобить различию в реакциях (конечно до начала распадения) таких полимерных форм, как $C^{16}H^{32}$ по сравнению с C^2H^4 и т. п. Обе последние формы одного состава, обе соединяются с Cl^2, но в первом теле энергия мала. Так и в тяжелоатомных платиновых металлах она мала. [2] Самым же таинственным пока явлением для нас представляется периодичность, о которой говорено выше, и пока причина ее не будет удовлетворительно, хотя и гипотетически, объяснена, все-таки вопрос не уяснится. Мне кажется, что объяснение возможно только в смысле динамического представления, могущего и долженствующего прежде всего разъяснить самое понятие о весе. Только при ясном представлении об весе есть возможность на основании атомных весов построить гипотезу о природе элементов, но этот совершенно еще нетронутый предмет не должен еще увлекать нас в такой точной науке, как химия, потому что еще не настало (хотя по моему мнению и не далеко) то время, когда представление о причине веса и притяжений станет нам настолько же понятно, как и представление о причине света.

Возвращаясь к форме RO^4, обратим внимание на то, что RH^4 есть высшая из известных форм соединений водорода, что высшие формы кислотных гидратов SiH^4O^4, PH^3O^4, SH^2O^4, $ClHO^4$, содержат: все по четыре пая кислорода, а потому в этом числе есть, повидимому, предел для простейших форм соединений водорода и кислорода. На несколько атомов элемента или элементов может заключаться и более, чем O^4, H^4, но на один атом в частице никогда не содержится. Таким образом простейшие виды соединений водорода и кислорода исчерпываются сопоставлением: RH^4, RH^3, RH^2, RH, RO, RO^2, RO^3, RO^4. Крайние примеры RH^4 и RO^4, заметим, встречаются только для тел таких, как C, Si, Os, Ru, дающих и с хлором соединения RCl^4. Такое численное сличение не согласно с обычною формою сличения, п. ч. существует эквивалентность между H^2—Cl^2—O, а не между H—Cl—O, но оно достойно примечания по своей простоте. Сличение или сопоставление RH^4 с RO^4 гребуется не только тем, что в этих крайних формах существуют тела наименее прочные (сравним SiH^4, PH^3, SH^2, ClH или RuO^4, MeO^3, ZrO^2, SrO), легко отдающие часть или даже весь свой O или H, соединенный с ними, но еще и тем, что из всех элементов те, которые дают формы RH^4 и RO^4, суть наиболее физически сходные, наименее деятельны в свободном виде, имеющие весьма малый атомный объем (C = 4—5, Si = 11, Rh = 9, Os = 9,5), а еще и потому, что эквивалентность O и H^2 отвечает одной H^2O, а соответствие H и O другой, H^2O^2, форме соединений водорода с кислородом.

Относительно плотности пара осмового ангидрида известны определения Девилля, который нашел ее равною 8,88 по отношению к воздуху, т. е. по отношению к водороду она равна 128, а потому вес частицы должен быть близок к 256, формула OsO^4 соответствует частичному весу около 262, а плотности около 131.

---

[1] Ведущего свое начало из сравнения мировых форм. Сравнивается частица с солнечною системою, радикал или цельная присоединяющаяся частица с планетою и ее спутниками, солнце с многоатомным элементом, связующим всю совокупность тел, атом с отдельным небесным светилом, спутником, планетою, солнцем. Но состав этих светил, судя по всему, что знаем, одинаков. Форма материи здесь одна и та же, т. е. эти неделимые делимы еще множеством путей. Таковы же и атомы.

[2] Но в ряде щелочных металлов и др. она с возрастанием атома увеличивается, а потому такие обобщения и нельзя считать в действительности строгими.

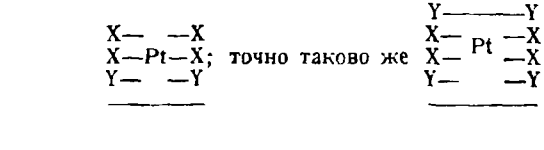
Здесь не следует упустить, что низшие окислы осмия, рутения, а равно и других элементов платинового ряда нелетучи, а в других случаях явление иное. Сравнивая SO^2 — SO^3, As^2O^3 — As^2O^5, P^2O^3 — P^2O^5, CO — CO^2 и т. п. видим явление обратное, высший окисел менее летуч, чем низший. Здесь есть и летучие элементы S, As, P, и нелетучие, как C, а потому нельзя объяснить такое явление чем-либо иным, как увеличением веса частицы, производящим труднейший разрыв частей при образовании высшей формы соединения. Для осмия все окислы кроме высшего не летучи, из чего должно думать, что эта высшая форма составлена проще низших. Может быть OsO^2 относится к OsO^4 так, как C^2H^4 к CH^4, т. е. может быть низший окисел есть Os^2O^4 или представляет еще высшую полимерность, и тогда будет понятно, что, имея большой частичный вес, низшие окислы менее летучи, чем высший, подобно тому, как это видим между N^2O и NO.

Глава XX. «Двойные соли и аммиачные соединения платины и ее аналогов»

Стр. 839—852

Мы видели, что четыреххлористая платина выделяется из растворов в соединении с хлористым водородом и водою и способна легко давать двойные соли с различными хлористыми металлами. Это указывает на присутствие в платине, после образования $PtCl^4$, еще некоторых сродств, влекущих платиновые соединения типа PtX^4 к образованию новых, более сложных форм. Но несмотря на то, что $PtCl^4$ соединяется столь легко и удобно с частицами различных других тел, она не может соединяться с хлором, точно так SO^3, хотя соединяется с множеством разных веществ, но не соединяется уже больше с кислородом, или как NH^3 соединяется со множеством веществ, а не соединяется больше с водородом. Тип PtX^4 есть предел галоидных соединений платины. Но этим пределом не исчерпывается способность платины к дальнейшим соединениям ее с иными элементами, только не с галоидами. Притом такие присоединяющиеся вещества входят всегда целыми частицами и, что особенно характерно и поучительно, всегда четным числом таких частиц. К PtX^4 присоединяются или 2, или 4, или 6, или 8 частиц других самостоятельно могущих существовать тел, как это видно даже из примера тех немногих двойных соединений, которые были указаны при описании четыреххлористой платины.

Чтобы объяснить такое парное присоединение частиц (однако не всегда замечаемое) должно, в смысле обыкновенного представления об атомности элементов и о существовании сродств, которыми производится присоединение, представить или то, что у присоединяемой частицы есть только одно сродство, как у H, Cl, K (а это не согласно с обычным присоединением к частицам X^2, а не X^1) или же можно представить, что в присоединяемой частице действуют два сродства, но одно сродство идет на соединение с платиною, а другое сродство на соединение с следующею частицею присоединяемого вещества. Точно то же должно сказать и об этой другой присоединяемой парной частице. Потому каждое присоединение вызывает в дело два новых сродства платины. Если изобразить платину с парным и изменчивым числом сродств Pt = , или = Pt =, или = Pt ≡, или ≡ Pt ≡ и т. п., а присоединяемую частицу Y — с двумя сродствами, то вот, напр., выражение для $PtX^4 2Y$, где напр. Y = H^2O или KCl или NH^3, а именно:



Нам кажется невозможным представить себе, как это предполагают нередко, что присоединяемое вещество становится между платиною и галоидом, т. е. образует цепь $PtX^4(YX)^2$, где Y означает частицы присоединяемого тела, а PtX^4 означает высшее платиновое соединение. Нам кажется невозможным такое представление, потому что оно предполагает во всякой соединяющейся частице присутствие двух сродств. Отчего не допустить тогда одного сродства? Ведь ничто не заставляет допускать в H^2O присутствие и двух сродств. Если можно допустить в H^2O, в ClH присутствие особых обыкновенно незамечаемых сродств, то отчего же не принять их в платине? Ведь она склонна соединяться, в ней и должно искать причину образования сложных соединений. Вода есть, по понятиям атомного учения, тело насыщенное, в котором все сродства водорода и кислорода удовлетворены H—O—H, и она не обладает уже ни одним сродством, а между тем она присоединяется ко множеству тел. То же должно сказать и о K—Cl и т. п. Присоединение по понятиям химиков, строго следующих учению об атомности элементов, состоит в том, что оба тела, действующие в акте соединения, имеют определенное количество свободных сродств и этими сродствами друг друга насыщают; но в воде не допускают присутствия свободного сродства, однако она присоединяется ко множеству веществ. Там, где она образует так называемые гидраты, там принимают, что ее элементы разделились как бы надвое, на H и OH и если в присоединяющем воду теле R=O был кислород, то его предполагают удерживаемым двумя сродствами, которые после присоединения воды и будут придерживать два родных остатка $R<\begin{matrix}O—H\\O—H\end{matrix}$. Таким образом в этом случае оказывается совершенно достаточным тех понятий о сродстве, которые общеприняты. Но когда такое насыщенное тело, как $PtCl^4$, или NaCl, или HCl, или NaHO и т. д., соединяется с водою, тогда нельзя уже не признать, в духе учения об атомности элементов, что и в воде и в других насыщенных телах есть еще сродства, которые не приняты во внимание и которыми, по духу этого учения, надо предполагать связанными соединяющиеся частицы. При этом оказывается одинаково разрушающим все представления об атомности элементов допустить, что есть свободные сродства в воде, или в других насыщенных соединениях, или же и в воде и в этих насыщенных соединениях. Если сделать это последнее, то где же, спрашивается, остановиться в установлении безграничного числа сродств, и если оно в действительности безгранично, то какое же право имеем мы установлять определенные сродства в тех или других случаях? Мы уже рассматривали этот вопрос несколько раз, в особенности в статье о сере и фосфоре, и будем не раз возвращаться к нему в этой главе, потому именно, что считаем этот вопрос существенно важным в химии, потому особенно, что допущение определенного числа сродств у атомов водорода, кислорода и углерода послужило чрезвычайно много для ясности представления о множестве очень сложных случаев соединения углеродистых веществ. Этот-то успех в применимости учения об атомности элементов к наиболее изученным органическим телам и произвел то, что это учение распространяется в большинстве случаев и на все соединения других элементов. По нашему мнению, которое мы несколько раз уже и развивали, из применимости этого учения к соединениям углерода еще нельзя делать заключения о применимости его к соединениям всех других элементов, потому что углерод, как видно из таблицы, приложенной в начале этого тома, и с водородом, и с кислородоом одинаково четырехатомен, тогда как сера двуатомна по отношению к водороду и металлам, а также к хлору, по отношению же к углеводородам по крайней мере четырехатомна, по отношению же к кислороду она даже и шестиатомна, точно так же хлор одноатомен по отношению к водороду и металлам и семиатомен по кислороду. Конечно, если его принять трехатомным по отношению к сере, то соединение SCl^2 будет отвечать SO^3 в качестве учения об атомности, но эту форму или это видоизменение учения об атомности (как изменчивость свойств атомов) уже никоим образом допустить нельзя, потому что между SO^3 и SCl^2 нет ни малейшего соответствия ни в реакциях, ни в свойствах, а только одно и есть сходство, что SCl^2 не соединяется с хлором и легко выделяет часть хлора; а SO^3 не соединяется с кислородом и во многих случаях выделяет часть его. Вообще, если допустить изменчивую атомность, то нет границы для этой изменчивости, нет общих правил для порядка ее изменчивости.

Если принять представление об атомности тел, как простое выражение явления замены, то тогда основные понятия о том, что соединения совершаются посредством насыщения сродств соединяющихся между собою атомов, совершенно рушится, и от учения об атомности элементов ничего не останется, кроме простого представления о заменах и эквивалентах или о соединениях в кратном отношении. В таком виде это учение окажется только простым пересказом давно установленных научных истин. Учение об атомности элементов резко вредит в понимании неразрывной связи, какая существует между такими соединениями, которые считаются за атомные соединения, и такими, которые считаются за молекулярные. К первым относятся солеобразные соединения, ко вторым все соединения с кристаллизационною водою, двойные соли и т. д. и, в смысле учения об атомности элементов, последними и их изучением вполне пренебрегают, а между тем над примером платины, железа, кремнезема и целого ряда других тел очевидно, что некоторые из этих сложных, считаемых за особый класс, молекулярных соединений характеризуются несравненно большею прочностью и гораздо большею поучительностью в превращениях и реакциях, чем тот класс так называемых атомных или подходящих под учение об атомности соединений, которые только и рассматриваются при взгляде на химию со стороны учения об атомности элементов. Это, по моему мнению, недостаток очень важный, и я думаю, что не обращать внимания на тот класс соединений, который зовется молекулярными соединениями, значит отказаться от понимания коренных свойств атомов, образующих подобные соединения, ради некоторой предвзятой идеи, пожертвовать не только полнотою в изучении, но и многими обобщениями, позволяющими обладать предметом и предсказывать явления, неуловимые без их допущения. На стр. 375—380 было уже изложено применение понятия о пределе и типах соединений к изучению как органических гидратов, так и соединений с кристаллизационной водою и аммиаком, и та очевидная простота дела, которая вытекает из подобного сличения, заставляет нас думать, что границы, искусственно полагаемые между молекулярными и атомными соединиями, положительно вредят правильному ходу науки, чему подтверждение мы видим и в тех соединениях платины, которые описываются в этой главе.

Если $PtCl^4$ обладает способностью к дальнейшим соединениям с разными цельными частицами, если и она образует $PtCl^4Z^{2n}$ (где через Z означена целая частица, напр., H^2O, HCl, NH^3, KCl и т. д.), то понятно из этого, что та же самая четыреххлористая платина будет иметь возможность соединяться с меньшим количеством частиц, а сверх того, что двухлористая платина $PtCl^2$ или вообще PtX^2 будет обладать еще в высшей мере этой способностью и притом разные Z могут заменяться друг другом или в Z может совершаться ряд замещений, а наименьшая и низшая форма подобных соединений будет очевидно наиболее прочна, ее состав будет PtX^2Z^2. Вот эти то следствия и подтверждаются практикою и притом при разных (хотя не всяких) X, т. е. с изменением галоидной группы, находящейся в соединении с платиной, типы соединений остаются те же, подобно тому как есть типы солей. Ни характер, ни форма соединений по существу своему тогда не меняются. Они меняются, конечно, настолько, насколько одна соль отличается от другой, но характер и общая форма соединений остаются те же самые. Эти логические следствия из представления о способности к соединениям после образования солей оправдываются действительностью, а потому необходимо допустить — как простейшую форму представления — способность, присущую элементам, к образованию подобных сверх-соляных соединений. Простым логическим соображением, a priori, можно заключить на основании этого, что если $PtCl^4$, соединенная с Z^8, и дает тело, легко теряющее эти Z^8, то, соединившись с Z^2 или Z^4, оно даст менее изменчивые соеди-

нения. Тело $PtCl^2$, если будет соединяться с некоторым количеством Z^2, то будет образовывать тела еще более прочные, чем те, которые образованы $PtCl^4$. Сверх того, так как частицы Z сами по себе способны существовать, то через присоединение их прочность платиновых соединений будет увеличиваться, а не уменьшаться, если прибавляемые частицы прочны и в особенности тогда, когда присоединяемые частицы заключают элементы, обладающие некоторым сродством, как говорят обыкновенно, или химическим притяжением как к платине, так и к галоидной группе, с нею соединенной. Подтверждение этим логическим следствиям мы найдем в дальнейшем изложении на каждом шагу. Далее очевидно, что между качеством и количеством присоединяющихся частиц тех элементов, которые соединены с платиною, будет некоторое соотношение. Оно проявляется в действительности. Так, например, синеродистые соединения платины будут удерживать легко синеродистые соединения других элементов, потому что в синеродистых соединениях вообще заметна склонность к соединению с другими синеродистыми веществами и даже в самом синероде с самим собою и во всех синеродистых соединениях замечается склонность к полимеризации, т. е. ко взаимному соединению по сходству, а не по различию. Так как платина есть элемент, судя по сказанному, слабо основной, а более кислотный, то и понятно, что в формах подобного соединения преимущественной прочности нужно ожидать для тех из них, в которых будут участвовать и металлические или основные элементы, чтобы химическими силами, принадлежащими этим металлическим элементам, связывались не только те кислотные группы, которые находятся в соединении с ними в Z, но и те, которые слабо удерживаются платиною и находятся в PtX^2, а также и сама платина, потому что и она некоторым кислотным характером обладает, что видно и в ее окиси PtO^2. Если предел солеобразных соединений платины PtX^4 неспособен соединяться с другими или новыми галоидами и если он способен еще усложняться при образовании кислородно-щелочных соединений, то понятно, что все сложные платиновые соединения будут наиболее прочны тогда, когда присоединяющиеся к PtX^2 и к PtX^4 частицы будут обладать не кислотным, а более щелочным характером. Присоединение щелочных частиц CNK и NH^3 этим, так сказать, предугадывается и объясняется, но при этом неизбежно допустить не ту одностороннюю связь между атомами, входящими в частицы, которая допускается в учении о связи элементов по их атомности, но общее тяготение всех элементов, образующих частицы и их взаимодействие. Эти общие соображения достаточны кажутся нам для объяснения тех, повидимому, странных явлений прочности, какие замечаются в синеродистых и аммиачных соединениях платины, которым преимущественно и посвящена эта глава.

Когда платина образовала PtX^4, в ней удовлетворена уже первая, наиболее ясно выделяющаяся способность ее к соединениям. Если она подвергается дальнейшим присоединениям, то эти последние удерживаются уже менее прочно. И действительно, наиболее прочные формы двойных соединений платины образуются из тел PtX^2, и те два

сродства, которые существуют сверх того в платине и проявляются в ее склонности к образованию PtX^4, они то, вероятно, и связывают PtX^2 с двумя частицами присоединяющихся веществ. Вот такие-то формы соединения и суть самые прочные из всех многообразных двойных соединений, образованных платиною. PtX^2 соединяется прочным образом с двумя частицами KCN, NH^3 и многими другими. Правда, есть соединения подобного рода, отвечающие PtX^4, но эти последние мало прочны и получаются обыкновенно не прямо из PtX^4, соединяющегося с различными частицами, а из соединений PtX^2Z^2 при действии на них разных галоидных групп X^2, при чем и образуется $PtX^2Z^2X^2$. эти новые присоединенные галоиды могут заменяться другими подобными галоидными группами и придают солеобразный характер подобным соединениям, но между тем в них замечается несколько особый, отличительный характер (особенно ясно это в аммиачных соединениях), а потому и можно думать, что Z^2 занимают в целом соединении такое положение, какое занимают X^2, соединяясь с PtX^2 и образуя PtX^2X^2. Как очевидное следствие из такого представления о ходе подобных соединений вытекает, и это подтверждает действительность, что эти новые X^2, содержащиеся в $PtX^2Z^2X^2$, легко могут быть отделены от всей массы веществ и легко могут заменяться новыми Z^2. Так соединения $PtX^2(NH^3)^2Cl^2$ легко теряют от восстановителей хлор. Соединения $PtX^2(NH^3)^22NH^3$ теряют аммиак и переходят в обоих случаях в первоначальное соединение $PtX^2(NH^3)^2$. Но и тогда, когда образуется соединение типа $PtX^2Z^2X^2$, этим все еще не исчерпывается вся способность платины к соединениям. Так действительно и получены еще высшие формы соединений, но самая высшая будет в этом случае PtX^4Z^4. Нового галоида это сложное тело удерживать не будет, потому что и сама платина не способна его удержать. Но к такому веществу может еще присоединиться вода, и, судя по примеру четыреххлористой платины, к этому телу может присоединиться еще Z^4, если форма соединений $PtCl^4Z^8$ есть действительно высшая форма соединений, которые способна образовывать платина при обыкновенных условиях.

Нам особенно кажется поучительным и важным то, что вышеприведенные обобщения одинаково хорошо применяются и к образованию синеродистых соединений, и к образованию аммиачных соединений платины, а также к образованию сернистых и азотистых солей платины. Это показывает, что при различных X и Z тип, характер остаются одни и те же: вся совокупность явлений зависит от основного признака платины и совокупного влияния X, Z и платины друг на друга, как это и высказано в предыдущем. В дальнейшем изложении мы особенно остановимся над общими свойствами подобных двойных соединений платины, а практических способов их получения коснемся только по мере необходимости, для уяснения истории этих черезвычайно характерных разрядов соединений, и только по мере различия упомянем о подобных соединениях спутников платины. В этом отношении замечательно, что те из них (Os, Ru), которые легко дают высшие формы окисления, дают и соединения с большим количеством Z-в

Если двухлористую платину прибавлять понемногу к раствору синеродистого калия, то восстановления нет, происходит полное растворение, и раствор при испарении выделяет ромбические призмы **платиновосинеродистого калия** $PtK^2(CN)^43H^2O$. Соль эту можно (но необходимо помнить, что не должно — все элементы слиты) представить образованною двусинеродистою платиною $Pt(CN)^2$, соединенною с $(KCN)^2$ и с $3H^2O$. Соль эта, как и все подобные соли, обладает замечательною игрою цветов, зависящею от явлений дихроизма и даже полихроизма, свойственных всем платиновосинеродистым солям. Так эта соль калия просвечивает желтым цветом, а отраженный от нее свет оказывается ярко голубым. Она легко растворяется в воде, на воздухе выветривается и тогда становится красною, а при 100° оранжевою, притом теряет вполне воду, в ней заключающуюся. Прочность ее при этом не нарушается, т. е. она еще не изменилась, и эта прочность оказывается с очевидностью из того, что при накаливании желтой синильной, т. е. железистосинеродистой соли с платиновой чернью, образуется такая же платиновосинеродистая соль. Реакция этой соли, полученной в первый раз Гмелином (отчего и эту соль называют солью Гмелина), средняя, она чрезвычайно постоянна на воздухе, подобно железосинеродистой соли, с которою она во многих отношениях и сходна. Так же точно в ней нельзя реагентами, напр. сероводородом, открыть платины. Так же точно меняет она, при действии других солей, свой калий на различные металлы, так что она соответствует целому ряду соединений $R^2Pt(CN)^4$. и также она прочна, хотя отделенные из нее синеродистый калий и соль закиси платины легко изменяются. Действием окислителей она, как и желтая соль, переходит в высшие формы соединений платины. Если к ее раствору прибавить соли серебра, то образуется тяжелый белый осадок платиносинеродистого серебра $PtAg^2(CN)^4$, который, будучи разбавлен водою, при обработке сероводородом, вступает с ним в двойное разложение и образует нерастворимое сернистое серебро Ag^2S и растворимую в воде **платиновосинеродистую кислоту** $H^2Pt(CN)^4$. Если даже прямо брать платиновосинеродистую соль калия или соответственную соль бария и смешать их с пайным количеством серной кислоты, то освобождается платиновосинеродистая кислота, которую можно извлечь из раствора посредством смеси спирта и эфира, растворяющих ее без изменения, но не растворяющих образующуюся сернокалиевую соль. Эфирный раствор, при испарении в эксикаторе, выделяет ярко-красные кристалы состава $PtH^2(CN)^45H^2O$. Эта кислота, растворимая в воде, представляет явственную реакцию кислоты, выделяет напр. угольную кислоту из соды, насыщает кислоты и таким образом представляется сходною с $FeH^4(CN)^6$ и вовсе не подобна той синеродистоводородной кислоте, которую характеризует ее значительная непрочность и отсутствие в ней кислотной реакции.

Эта кислотность объясняется, по выраженному выше соображению, влиянием на водород — платины и скоплением синеродистых групп. Так цианурова кислота $H^3(CN)^3O^3$ представляет уже энергическую кислоту по отношению к циановой кислоте HCNO. Образование же соединений с пятью паями воды опять подтверждает вышеизложенное мнение о существовании в платине способности образо-

вывать и соединения еще высших типов, чем то выражается в соляных ее соединениях, и при этом соединение платиновосинеродистой кислоты с водою не достигает еще того предела соединений, который проявляется в $PtCl^8H^2O$.

Посредством двойных разложений калиевой или водородной, или серебряной солей получен целый класс **платиновосинеродистых солей** общего типа $PtR^2(CN)^4nH^2O$. Например, соли натрия и лития содержат, как и соль калия, три пая воды. Соль натрия растворима в спирте и воде. Аммиачная соль содержит два пая кристаллизационной воды, т. е. представляет состав $Pt(NH^4)^2(CN)^42H^2O$ [судя по соотношению между количеством аммиака и воды, стр. 379, эта соль может быть представлена как $PtH^2(CN)^4(NH^3)^22H^2O$]. Она получается при действии серноаммиачной соли на синеродистоплатиновую соль бария, представляет кристаллы, отражающие голубой и розовый цвет. [1] При 300° эта аммиачная соль разлагается и выделяет воду и синеродистый аммоний, оставляя зеленоватую **двусинеродистую платину** $Pt(CN)^2$, нерастворимую ни в воде, ни в кислотах и способную растворяться как в KCN, так и в HCN и других синеродистых металлах. Та же самая двусинеродистая платина получается при действии серной кислоты на калиевую соль в виде краснобурого аморфного осадка.[2]

Наиболее характерными из солей платиновосинеродистой кислоты должно считать щелочноземельные. Соль магния $PtMg(CN)^47H^2O$ кристаллизуется в квадратных призмах с боковыми гранями металлически зеленого цвета и конечною площадкою темноголубого цвета. Она просвечивает по главной оси карминовокрасным цветом, а по боковым осям темнокрасным цветом, легко теряет при 40° $2H^2O$ и тогда становится голубою (тогда она и отвечает типу $5H^2O$, часто повторяющемуся в платиновосинеродистых соединениях). Водяной раствор ее бесцветен, а спиртовый раствор выделяет желтые кристаллы. При 150° в соли остаются только $2H^2O$. При 230° выделяется и остаток воды. Она получена насыщением платиновосинеродистой кислоты магнезией и двойным разложением баритовой соли с серномагнезиальною. Соль кальция желтого цвета, содержит $5H^2O$. В особенности характерна того же состава соль стронция $SrPt(CN)^45H^2O$, кристаллизую-

---

[1] Соль, растворенная в спирте, кристаллизуется в бесцветных кристаллах, содержащих только один пай кристаллизационной воды, и в этом последнем виде соль эта будет представлять такой же состав, как и соль калия, с заменою двух паев воды аммиаком, а калия — водородом. Та нормальная соль, которая содержит два пая кристаллизационной воды, отвечает средней форме соединений между тою, которую дает калиевая соль (3 воды) и сама кислота (5 воды).

[2] Очень может быть, что при образовании этого осадка происходит полимеризация, т. е. соединение частиц двусинеродистой платины между собою. Подобное же явление, вероятно, существует и для двухлористой платины. Этим способом объясняется нерастворимость и сравнительная прочность этих веществ. Возможность полимеризации оправдывается тою склонностью к различным соединениям, которая влечет эти вещества не только к соединениям с другими телами, но и к соединениям между собой. Существование несомненно полимерного соединения в виде магнусовой соли, о которой речь будет впереди, и нерастворимость этой соли оправдывают такое предположение и вновь подтверждают общие соображения о полимеризации, которые не раз развивались в этом сочинении.

щаяся в молочно-белых ромбических таблицах, играющих фиолетовым и зеленым цветами. При выветривании в эксикаторе ее поверхность играет фиолетовым и металлическим зеленым оттенками. Насыщая баритом раствор платиновосинеродистой кислоты или кипятя в воде нерастворимую платиновосинеродистую соль меди с баритовою водою, получается бесцветный раствор баритовой соли $PtBa(CN)^4 4H^2O$, кристаллы которой представляют одноклиномерные призмы желтого цвета с голубыми и зелеными отливами, теряет при 100° половину, а при 150° всю воду.

Особенно характерен эфир платиновосинеродистой кислоты $Pt(C^2H^5)^2(CN)^4 2H^2O$, кристаллы которого изоморфны с кристаллами соли калия и получаются при пропускании HCl в спиртовый раствор платиновосинеродистой кислоты.

Если платиновосинеродистые соли подвергать действию хлора или слабой азотной кислоты, то эти последние отнимают часть платины и металла от взятых солей и превращают в тип солей состава $PtM^2(CN)^6$, которые соответствуют $Pt(CN)^2 2KCN$, т. е. выражают тип несуществующей формы окисления платины PtX^3 (т. е. окиси Pt^2O^3), как красная соль Гмелина отвечает окиси железа, (= $FeCy^3 3KCy$), если желтая отвечает закиси. Из этого ряда солей калиевая соль содержит $PtK^2(CN)^5 3H^2O$ и образует бурые с металлическим отблеском квадратные призмы, растворимые в воде и нерастворимые в спирте. Щелочи переводят это соединение обратно в $K^2Pt(CN)^4$, отнимая таким образом синерод, здесь заключающийся. Замечательно то, что соли типа PtM^2Cy^5, заключая в себе более синерода, чем соли состава PtM^2Cy^4, содержат одно и то же количество кристаллизационной воды. Так соли калия и лития содержат три, соли магнезии семь паев воды, как и соответственные соли типа закиси платины. Притом ни для платины, ни для спутников нет синеродистых соединений, отвечающих окиси, т. е. состава $Pt^2Cy^6K^2$, подобно тому как для кобальта и железа нет форм высших, чем те, которые отвечают RCy^2nMCy. Это, повидимому, указывает на отсутствие таких синеродистых соединений, и действительно ни для одного элемента неизвестны по сих пор многосинеродистые соединения, заключающие более 3-х паев синерода на пай элемента.

Такое явление, может быть, связано со способностью синерода давать трехсинеродные полимеры, такие как циануровая кислота, твердый хлористый синерод и т. п. Обратим при этом внимание на то, что рутений и осмий, дающие, как мы знаем, высшие формы окисления, чем платина, способны соединяться и с большим количеством синеродистого калия (но не синерода), чем платина. Так для рутения известна растворимая в воде и спирте кристаллическая **рутеново-синеродистая кислота** $RuH^4(CN)^6$, которой отвечают соли $M^4Ru(CN)^6$. Совершенно такова же осмовая кислота и соли, напр. $K^4Os(CN)^6 3H^2O$. Эта последняя получается в виде бесцветных квадратных, мало в воде растворимых табличек, при испарении растворов, полученных из сплава K^2OsCl^6 с KCN. Эти осмовые и рутеновые соли совершенно соответствуют $K^4Fe(CN)^6 3H^2O$ не только по составу, но и по кристаллической форме, а также и по реакциям, что указывает вновь ту ближайшую аналогию Fe, Ru, Os, какую мы и выставляем, придавая (см. таблицу) в системе элементов одинаковое место (в VIII группе) трем упомянутым элементам. Для родия и иридия известны только соли типа красной соли Гмелина M^3RCy^6, а для палладия только типа M^2PdCy^4, которые сходны с платиновыми. Нельзя не видеть во всем этом **постоянства типов** двойных синеродистых солей. Те типы, какие мы видели в желтой и красной солях железа, те же повторяются и во всех платиновых металлах, и это невольно приводит к тому заключению, что образование подобных так называемых двойных солей совершенно таково же, как и образование обыкновенных солей, образованных окислами. Так тип солей K^2SO^4, $K^2Cr^2O^7$, $K^4P^2O^7$, $KClO^4$ и т. п. мы видим много раз повторенным; сера, фосфор, хлор заменяют (хотя не прямо, не так, как один металл заменяет другой в солях) часто элементы совершенно непохожие на них в остальных соединениях, а в этих формах сходство наступает. На эти и подобные соли химики привыкли уже смотреть, как на характерные указатели свойств элементов, а двойные соли нередко оставляются совершенно без внимания, хотя в них явления, в сущности, совершенно

те же. Так тип $MgK^2(SO^4)^26H^2O$ или тип квасцов $AlK(SO^4)^2nH^2O$ или тип SiK^2F^6 повторяются с упорством, равно как и тип желтой и красной железных солей, и конечно эти последние типы не менее характерны, чем типы кислородных солей. Вот по этой то причине и полезно свести представление о тех и других под одно общее начало. Так и поступали прежде, когда смотрели на кислородные соли как на соединения основной окиси с кислотною, подобно тому как еще и ныне смотрят на двойные соли, как на частичное соединение двух отдельных солей. Такое представление о кислородных солях (напр. $K^2SO^4 = K^2O + SO^3$, подобно $K^2PtCl^6 = 2KCl + PtCl^4$) скрывает их аналогию с галоидными солями и основывается на допущении предвзятой и ни на чем не опирающейся идее о дуализме, а потому оно всеми ныне отвергнуто. А между тем представление, подобное старому, удерживается еще и ныне при рассмотрении двойных солей. Как бы для оправдания себя в этом, многие признают разграничение атомных и молекулярных (частичных) соединений, считают K^2MnO^4 или K^2OsO^4 атомным соединением, а $K^2Mn(SO^4)^2$ молекулярным соединением, и это то, столько раз нами отвергаемое, разделение атомных и молекулярных соединений очевидно затемняет взгляд химиков и скрывает аналогии, без того совершенно очевидные. Если в кислородных солях признают для выражения связи элементов существование водяного остатка, в котором водород заменен металлом, то стоит только применить это начало к рассмотрению двойных солей, и дело будет тотчас совершенно очевидно, если только припомнить, что Cl^2, Cy^2, SO^4 и т. п. эквивалентны с O, как это мы видим в RO, RCl^2, RSO^4 и т. п. Поэтому, где может помещаться OH, там может быть и Cl^2H, Cy^2H, SO^4H и т. п. Так двойная соль $MgSO^4K^2SO^4$ по этому соображению есть тело такого же типа, как $MgCl^2$, т. е. $= Mg(SO^4K)^2$, а квасцы (стр. 298) поэтому составлены как $Al(OH)(SO^4)$, а именно $Al(SO^4K)(SO^4)$. Здесь не принята еще во внимание вода. Ее также возможно и даже должно ввести в подобные формулы, но мы не усложняем этого отступления и только приложим эти соображения к типу желтой и красной солей и их платиновых аналогов. Такую соль, как K^2PtCy^6, поэтому должно рассматривать как $Pt(Cy^2K)^2$ подобно $Pt(OH)^2$, на такую соль, как PtK^2Cy^5, должно смотреть как на $PtCy(Cy^2K)^2$, аналог $PtX(OH)^2$ или сходную с $AlX(OH)^2$ и т. п. соединения типа RX^3. Красная соль Гмелина и ее аналогические соединения Co, Ir, Rh относятся к тому же типу с тем различием, какое есть между $RX(OH)^2$ и $R(OH)^3$, п. ч. $FeK^3Cy^6 = Fe(Cy^2K)^3$, а желтая соль и ее аналоги с Os и Ru принадлежат очевидно к типу более сложных соединений закиси железа. По обычному типу FeX^2 нет соли $Fe(Cy^2K)^2$, а существующая соль содержит кроме того $2KCy$ и еще $3H^2O$, а это подобно тому, что железный купорос, тело того же типа FeX^2, содержит кроме $FeSO^4$ еще $7H^2O$. Необходимость допущения подобных усложненных и притом прочных типов, то обстоятельство, что эти усложнения не отвечают высшим типам по реакции (так тип FeK^4Cy^3 отвечает для железа не FeX^4, а FeX^3), а также и то, что в OH не ясно представляется нам скопление таких одноатомных остатков, как Cy^2 (или Cl^2 и т. п.), — вот те причины, которые останавливают нас в применении вышеприведенного воззрения к общей совокупности явлений образования двойных солей. Но это не уничтожает справедливости понятия о несомненной аналогии кислородных и двойных солей, тем более, что все простейшие случаи и ныне ясно понимаются даже при вышеприведенном способе рассмотрения, основанном на более или менее искусственном, ныне допускаемом, предположении о существовании в кислородных солях водяного остатка. Так двойные хлорные соли родия суть: $RhCl(KCl^2)^2$, $Rh(KCl^2)^3$ по типу RhX^3, свойственному этому металлу. Дело здесь конечно по существу в том различии, какое будет между OH и X^2H, где X есть солеобразный остаток. В OH, соединенном с металлами, напр. в K(OH), водород заменяется очень легко кислотными группами и элементами, а трудно металлами, а в X^2H наоборот — трудно кислотными группами, а легко металлами. Оттого, если M есть двуатомный металл, то $M(OH)^2$ и $M(X^2H)^2$ не сходны между собою, они настолько же сходны и различны между собою, как щелочь и кислота, как низший окисел от высшего. Потому то мы и проводим во всем сочинении то представление, что двойные соли суть тела высшего типа, чем простые, как для одного элемента кислоту мы считаем телом высшего типа, чем основание, этим телом образованное. $PtCl^2$ мы относим к типу RX^2, а PtK^2Cl^4 к типу высшему. Но в то же время это не есть прямо тип RX^4 или RX^6, т. е. такой как $PtCl^4$ или OsX^6, а так как элементы здесь иные (не все кислотные X—ы, а также и металлы), то и реакции PtK^2Cl^4 не такие, как у $PtCl^4$, что мы и вы-

ражаем формулою PtX^2Y^2, отличая ее от PtX^4 и подразумевая под Y частицу солеобразного, самостоятельно существующего тела.

В этой главе я предположил подтвердить над примером платиновых металлов два главных положения, еще мало распространенных между химиками: 1) двойные соли и т. п. соединения представляют постоянство типов и характера, сходное с тем, какое общеизвестно для разных форм солей, окисления, охлорения и т. п., и 2) между способностью к образованию таких сложных соединений и высших форм окисления существует известная связь, т. е. некоторое качественное и количественное сходство, и я думаю, что для доказательства этих положений едва ли возможно избрать ныне другой более подходящий ряд фактов, чем тот, какой представляет нам история платиновых металлов. Воздерживаясь от резкого и одностороннего суждения о таких сложных вопросах как те, которые представляются здесь на каждом шагу, я желал бы только поставить читателя на разные точки воззрения, могущие, по моему мнению, уяснить связь описываемых здесь явлений с совокупностью других более разработанных данных нашей науки и если мне удастся показать не только интерес, но и важное значение поднятых здесь вопросов, то я буду считать свое дело счастливо выполненным.

Стр. 860 — 862

... Чтобы понять возможность образования аммиачноплатиновых соединений, необходимо допустить в платине и ее аналогах способности к образованию тел высшего типа, чем (или говоря языком учения об атомности: существование сродств в большем количестве, чем выражается то пределом) RX^4, а именно: судя по форме $RX^4 4NH^3$, должно допустить по крайней мере возможность образования соединений типа RX^4Y^4, где $Y^4 = 4NH^3$. Те силы, которые образуют столь характерный для платины ряд двойных синеродистых солей $PtM^2(CN)^4 3H^2O$, те же определяют вероятно и образованием высших аммиачных производных, как видно из сличения:

$$\left.\begin{matrix} PtCl^2, & NH^3, & Cl^2, & 3NH^3 \\ Pt(CN)^2, & KCN, & KCN, & 3H^2O \end{matrix}\right\} \text{тип тела } PtX^4Y^4 \text{ или } PtX^{12}.$$

Очевидно, притом, что гораздо естественнее приписать способность к соединению с Y^n всей совокупности действующих элементов, т. е. PtX^2 или PtX^4, а не одной платине. Мыслимы и даже существуют для других элементов такие соединения RX^4, которые не подвергаются дальнейшим присоединениям, не образуют RX^4Y^4, а другие, где X — иной, их дают. Так SO^2 соединяется с Cl^2, а SCl^4 не соединится, потому что даже SCl^2 не соединяется с Cl^2. Притом и не со всякими Y происходят подобные соединения. При известных X—х присоединяются только известные Y, а не всякие. Легче, чаще совершаются подобно соединения с водою, это и есть соединения с кристаллизационною водою. Мы знаем сверх того соединения с солями — это суть двойные соли. Сверх того мы знаем, что подобные же соединения часто совершаются при содействии аммиака (стр. 319, 375 и др.). Но какие тела и какие элементы дают наиболее прочные подобные аммиачные соединения? Они образуются многими; и соли цинка ZnX^2 и соли меди CuX^2, и даже соли серебра AgX дают такие соединения, но эти и многие другие **аммиачно-металлические** солеобразные тела непрочны, легко выделяют присоединенный аммиак и только в группе платиновых элементов, да в группе аналогов железа, мы замечаем свойство образовать прочные аммиачно-металлические соединения. Прежде чем взойти в подробности, касающиеся этих соединений, нельзя не обратить внимания еще на несколько существенных обстоятельств, могущих влиять на разъяснение вопроса о прочности, о строении и природе соединений этого рода.

1) Металлы железные и платиновые весьма аналогичны между собою во множестве отношений и даже по формам окисления и соединений, что и выражено в таблице, приложенной в начале тома, а потому необходимо допустить сходство в основных свойствах этих металлов.

2) Металлы VIII группы, т. е. железные и платиновые и одни только они, сколько то известно, поглощают и пропускают водород. Так действуют не только

платина и палладий (вероятно, хотя слабее, и другие), но и никкель (стоящий в системе над Pd, Pt), который по опытам Рауля поглощает как Pd до 165 объемов водорода и даже железо, как показали опыты Девилля, Грема и Ленца. Следовательно, в элементах VIII группы есть особое, как выражаются обыкновенно, сродство к водороду. По нашему мнению, это есть *сродство* в подлинном смысле этого слова, т. е. соединение по сходству, потому что в той системе элементов, которой мы придерживаемся и которая основана на сличении величин атомного веса и свойств элементов, водород, как и Cu, Ag, Au, есть элемент, относящийся единовременно и к I и к VIII группе. Здесь мы видим сплав водорода с металлами VIII группы, грубую, легко разрушаемую форму соединения, соединение по сходству или вследствие сходства.

3) Металлы VIII группы дают также и своеобразные двойные синеродистые соединения; достаточно припомнить те, которые мы знаем для Fe, Co, Pt. А в синероде азот аммиачный (т. I, глава 18), поэтому нельзя не признать в элементах платинового ряда некоторого сродства как с H, так и с N, то есть с обоими элементами аммиака. Относительно элементов платинового ряда это особенно ясно выражено в так называемых **османовых** соединениях, открытых Фрицше и Струве. Если на раствор OsO^4 в щелочи, напр., KHO действовать аммиаком, то выделяется малорастворимый в холодной воде желтый порошок состава $Os^2N^2O^6K^2$. Такие же соли аммония и натрия легко растворимы и хорошо кристаллизуются. Соль серебра $Os^2N^2O^5Ag^2$ получается в виде желтого взрывчатого (при 80° и от удара) порошка при действии OsO^4 на аммиачный раствор соли серебра. Очевидно значит, что есть целый ряд подобных османовых солей. Происхождение их понятно: водород аммиака с кислородом OsO^4 дает воду, а азот входит в состав сложной соли. Если допустить некоторое изменение в составе османовых солей, то реакцию можно выразить уравнением: $2OsO^4 + 2KHO + 2NH^3 = Os^2N^2O^6K^2 + 4H^2O$, но во всяком случае нельзя не видеть, что в состав этих солей взошел азот, связанный с осмием, что и объясняет легкую разлагаемость этих тел со взрывом. Эти соединения мало исследованы.

4) Если не все, то многие платиновые и железные металлы способны давать несколько высоких степеней окисления, обладающих кислотным характером, следовательно, в низших степенях соединения у них остались еще сродства, могущие удерживать иные элементы, ими они вероятно и удерживают аммиак, а удерживают его прочно, потому что все свойства платиновых соединений скорее кислотны, чем основны, то есть PtX^n напоминает более HX или SX^n, или CX^n, чем KX, CaX^2, BaX^2 и т. п., а NH^3 конечно скорее присоединится к кислотному веществу, чем к основному. Зависимость же или некоторая связь форм окисления аммиачных и им подобных соединений платины видна в сличении следующих соединений:

$PtCl^2\,4NH^3H^2O$. $IrCl^3\,5NH^3$. $RuCl^4\,4NH^3\,3H^2O$.
$PdCl^2\,4NH^3H^2O$. $RhCl^3\,5NH^3$. $OsCl^3\,4NH^3\,2H^2O$.
$PtCl^4\,4NH^3$.

Мы знаем, что Pt, Pd дают соединения низших форм, чем Ir, Rh, а Os, Ru дают самые высокие формы окисления и соединения. Это проявилось и здесь. Мы нарочно привели для Os и Ru такие же соединения с $4NH^3$, как и для Pd и Pt, а при этом видно ясно, что Ru и Os способны кроме Cl^2, Cl^4 и $4NH^3$ удержать еще 2 и $3H^2O$, что не могут сделать соединения Pt и Pd. Сравнивая же для Pt соединения $PtCl^2$ и $PtCl^4$ с $4NH^3$, замечаем, что в первом соединении удерживается вода, а во втором не удерживается, и это объясняется здесь тем, что то место, которое в соединении $PtCl^2$ с NH^3 занимала вода, в $PtCl^4 4NH^3$ занято Cl^2. Яснее же всего выводится представление о соотношении между сродствами, удерживающими NH^3, и теми, которые входят в соединение с другими элементами, видно из того примера, что иодистая медь образует подобно медному купоросу (стр. 376, 233) соединение (Раммельсберг) $CuJ^2H^2O4NH^3$, а Бломстранд получил соединение $CuJ^2J^24NH^3$. Очевидно, что здесь кристаллизационная вода заменилась иодом. Тип CuX^25Y сохранился.

Глава XXI — «Золото»

Стр. 874—876

Легкие металлы платинового ряда (Ru, Rh, Pd) по величине атомного веса и по своим свойствам приближаются к серебру точно так, как металлы железного ряда (Fe, Co, Ni) приближаются во всех отношениях к меди. Совершенно в таком же положении, в каком медь и серебро находятся к двум предыдущим группам, в таком же положении золото стоит по отношению к тяжелым платиновым металлам. Оно имеет атомный вес, близкий к их атомному весу, и способно образовать, подобно меди и серебру, соединения, отвечающие типу RX, т. е. окиси, состава R^2O. Сходство простирается даже до того, что CuCl, AgCl и AuCl представляют вещества, сходные значительно по своим физическим и химическим свойствам. Они нерастворимы в воде, но растворяются в соляной кислоте и аммиаке, в синеродистом калии и серноватистонатровой соли и т. п. Точно так, как медь образует переход от железных металлов к цинку и как серебро от легких платиновых металлов к кадмию, так точно золото представляет переход от тяжелых платиновых металлов к ртути. Но в золоте при всем этом сходстве с медью и серебром, есть некоторые и отличительные признаки, не встречающиеся в двух его аналогах. Эти отличия приобретают для нас особый смысл, потому что золото принадлежит к числу элементов, обладающих весьма большим атомным весом, и должно думать, что этот большой атомный вес составляет истинную и главнейшую причину этих особенностей золота, потому что и все элементы с большим атомным весом, к описанию которых мы теперь и переходим, обладают, при всем сходстве с соответственными им другими более легкими элементами, некоторыми характерными особенностями, имеющими много общего в своей совокупности. Различие золота по его химическому характеру от соединений серебра и меди состоит прежде и главнее всего в том, что оно способно давать высшую степень соединения, чем два предыдущих металла, и в этом отношении способность золота подходит к такой же способности тяжелых платиновых металлов образовать высшие степени соединения сравнительно с элементами железной группы, представляющими многие подобия в своих соединениях. Медь дает постоянные соединения только типов CuX и CuX^2, серебро образует постоянейшие соединения только по типу AgX, а соединений типа AgX^2 известно немного, а солеобразных тел почти вовсе неизвестно. Но золото, кроме соединений типа AuX (и повидимому также типа AuX^2) весьма легко и всего чаще образует соединения типа AuX^3. Так если золото растворяется в царской водке, то оно образует соединения $AuCl^3$. Соединения этого типа часто переходят в соединения низшего типа, как PtX^4 в PtX^2, и то же заметно в элементах, следующих за золотом. Hg дает HgX^2 и HgX, Tl дает TlX^3 и TlX, Pb дает PbX^4 и PbX^2. С другой стороны, золото представляет в качественном отношении то различие от серебра и меди, что все соединения его, подобно соединениям тяжелых платиновых металлов, весьма легко и многими способами **восстановляются до металла.**

Это производится не только многими раскислителями, но также и действием жара. Так хлористые и кислородные соединения золота при нагревании теряют заключающийся в них хлор и кислород, и если нагревание будет значительно, то эти элементы совершенно удаляются, и остается одно металлическое золото. Соединения его действуют вследствие того, как сильные окислители. И в этом отношении высшие формы Hg, Tl, Pb, Bi сходны с PtX^4, AuX^3, и хотя Hg подобно Cd, но восстановляется легче его, окисляется (особенно в высшие предельные солеобразные формы) труднее; то же можно сказать по отношению Tl к Al, Pb к Sn и Si. Тяжелые атомы, при всем сходстве основных признаков, легче уединяются, труднее подвергаются реакциям соединения, подобно тому, как $C^{16}H^{32}$, хотя соединяется с Br^2 как и C^2H^4, хотя и обладает теми же общими свойствами, но реагирует гораздо медленнее, чем C^2H^4. Наконец, заметим еще и ту особенность золота, что в высшей степени своего окисления оно представляет уже столь слабые основные свойства и так ясно развитые кислотные свойства, что окись золота Au^2O^3 скорее можно отнести к разряду слабых кислот, чем к разряду оснований, совершенно подобно тому, как видели это в PtO^2, и чего нет в высших известных окислах меди и серебра. Но в низшей степени окисления Au^2O золото представляет, как серебро и медь, основные свойства. И в этом отношении оно чрезвычайно близко, по своим свойствам, хотя и не по формам окисления (AuX и AuX^3), к платине (PtX^2 и PtX^4) и ее аналогам. Таким образом золото должно поместить в одну группу с серебром и медью, точно так, как в одну группу с кальцием помещают стронций и барий, и в то же время золото должно быть поставлено близ платины, так как оно представляет с нею близость и физических и многих химических признаков, подобно тому, как никкель, медь и цинк, или как кадмий, индий, олово, сурьма и теллур должны быть поставлены вблизи друг друга. Это — двоякое сходство золота подобно двоякому сходству, замеченному нами и относительно других элементов, прежде рассмотренных. Так, напр., мы видели, что V сходен с Ti и Cr и в то же время представляет много сходного с Nb и Ta. Все эти отношения по сходству, как и по атомным весам и выражены в таблице, приложенной в начале этого тома.

Глава XXII — «Ртуть»

Стр. 884—886

За платиной и золотом по величине атомного веса, а также и по свойствам следует поставить ртуть Hg = 200. Она действительно представляет такое же отношение к золоту и платине, как кадмий к серебру и палладию, или как цинк к меди и никкелю, что видно из сопоставления:

Pt = 197,	Au = 197,	Hg = 200;
Pd = 106,	Ag = 108,	Cd = 112;
Ni = 59,	Cu = 63,	Zn = 65;

Отношение по физическим и химическим свойствам здесь действительно поразительно тождественно. Так мы знаем, что никкель, палладий и платина весьма тугоплавки (еще тугоплавче их стоящие перед ними Fe, Ru, Os). Медь, серебро и золото плавятся в сильном жару и гораздо легче, чем три предыдущих металла, а цинк, кадмий и ртуть плавятся еще легче. Ртуть при обыкновенной температуре представляет даже металл жидкий. Все три синевато-белого цвета, расплавленный кадмий с ртутью весьма сходны. Никкель, палладий и платина весьма мало летучи, медь, серебро и золото летучее их, а цинк, кадмий и ртуть извлекаются даже из руд, после восстановления улетучиванием, и представляют одни из наиболее летучих металлов. Притом и порядок в летучести тот же самый, в каком эти три элемента стоят в этой и нашей общей таблице элементов. Кадмий летучее цинка, а ртуть летучее кадмия. Притом получается для кадмия, как и для ртути, возможность определить плотность их паров. Оказывается, как мы видели для кадмия, что в частице его заключается один атом, точно так и в частице паров ртути заключается только атом = 200, т. е. плотность паров ртути в 100 раз превышает плотность водорода. Из этого следует, что и в химическом характере должно ожидать, что ртуть будет представлять такое же отношение к кадмию и цинку, какое мы видели для золота по отношению к серебру и меди, или какое существует между палладием, платиной и никкелем, и это оправдывается для ртути во множестве отношений. Так, напр., по сравнению с легко окисляющимися медью и цинком золото и ртуть представляют трудно окисляемые металлы. Цинк притом легче окисляется, чем медь, и труднее восстановляется из своей окиси, что видно напр. из того, что цинк разлагает воду, а медь ее не разлагает. Так точно и ртуть более склонна к окислению, чем золото, и она действительно, как мы знаем уже (том I, стр. 62), поглощает при кипячении кислород, что несвойственно совсем золоту. Но однако окисленные соединения ртути, как и соединения золота, разлагаются в жару, выделяя кислород и металл, из чего должно с очевидностью заключить, что в одном ряду элементов такое незначительное повышение атомного веса, какое замечается между Cu и Zn или между Au и Hg, ведет к увеличению способности окисляться, а в то же время такое значительное повышение атомного веса, какое существует при переходе от Cu к Au или от Zn к Hg, сильно уменьшает склонность к окислению. Эти отношения и приводят к тому, что относительно способности окисляться Hg представляет некоторое сходство с Cu, и если взять исходным пунктом цинк, то по отношению к нему незначительное уменьшение атомного веса при переходе к Cu и значительное возрастание при переходе к Hg, сводится на одинаковое уменьшение в способности к окислению и горению. Ртуть не разлагает воды, как и медь, но способна окисляться кислородом воздуха или кислородом, содержащимся в некоторых окисленных соединениях, как и медь. Вследствие этого ртуть, как и медь, действует на серную или азотную кислоту, восстановляя их и переводя в низшие степени окисления. В этом отношении сходство между ртутью и медью простирается даже до того,

что оба эти металла образуют и одинаковые степени соединения. Как для меди известны закись и окись и соответственные им соединения, так и для ртути известны закись Hg^2O и окись HgO, равно как и HgCl и $HgCl^2$, и в этих последних очень много сходства с CuCl и с $CuCl^2$. Этими немногими данными определяется уже с ясностью физический и химический характер ртути в ряду других элементов, а ее положение в общей системе элементов ясно обозначается таблицею, приложенною в начале этого тома. Она находится в том столбце II группы, в котором помещается Mg, Zn, Cd и в том 9-м ряде, в котором можно поместить и золото, как переходный член (оно помещено в 8-м ряде VIII группы и в то же время в 9-м ряде I группы), и следующие за ртутью Tl = 204 и Pb = 207. Из этого сопоставления очевидно, что, судя по аналогии с другими элементами II группы, ртуть образует, как высшую степень своего соединения, окисел состава RO. В других окислах этого столбца нет способности раскисляться и давать низшую степень или закись. Для Mg, Zn и Cd неизвестно окислов состава R^2O, как для ртути, но отношения этого рода мы встречаем и для следующих за ртутью в 9-м ряду Tl и Pb. Они также дают низшие степени окисления, хотя соответствуют по своим высшим степеням окисления металлам, неспособным образовать или трудно образующим низшие степени окисления. Здесь мы вновь видим, что порядок элементов, по величине атомного веса, определяет с ясностью тот прядок, в котором могут быть расположены элементы по их сходству как относительно способности образования соответственных соединений, так и по характеру этих последних. А в этом находим новое подтверждение того, что свойства атомов зависят прежде всего от их веса.

Стр. 891—892

...С водородом ртуть не соединяется, но с углеродистыми водородами она образует летучие соединения, как и все металлы 9-го ряда (см. таблицу в начале тома), к которому она относится. Из этих соединений особенно замечателен так называемый **меркур-этил**, т. е. соединение, отвечающее типу HgX^2, где $X = C^2H^5$, т. е. меркур-этил имеет состав $Hg(C^2H^5)^2$. Должно заметить, что все попытки получения соединения, отвечающего типу HgX, были неудачны и каждый раз, когда могло образоваться подобное соединение, оно распадалось на ртуть и меркур-этил: $2HgX = Hg + HgX^2$. Подобный тип распадения встречается и во всех остальных соединениях типа HgX, равно как и в других соединениях низших типов. Так, напр., еще недавно мы видели, что соединения типа AuX, напр. AuCl, при действии воды распадаются на $2Au + AuCl^3$. Меркур-этил получается при действии жидкой амальгамы натрия на иодистый этил, смешанный с уксусным эфиром. Это есть, хотя и не совершенно объясненный, но самый удобный способ, для получения меркур-этила, потому что при простом смешении названных веществ реакция уже совершается. Смысл ее весьма понятен: при этом $HgNa^2 + 2C^2H^5J = Hg(C^2H^5)^2 + 2NaJ$. Меркур-этил представляет бесцветную жидкость удельного веса 2,4, кипящую при 159°; плотность паров ее в отношении к водороду = 129, следовательно, формулою $Hg(C^2H^5)^2$ действительно выражается частичный состав меркур-этила. Он не растворим в воде, но растворяется в эфире, а при действии галоидов, напр. иода, выделяет C^2H^5J, образует кристаллическое солеобразное тело HgC^2H^5J, которое может быть получено прямым соединением Hg с C^2H^5J. Это соединение действительно солеобразно, и ему отвечает гидрат HgC^2H^5OH, растворимый в воде и обладающий резкими щелоч-

ными свойствами. Меркур-этил, как и его соединения, сильно ядовит. Он представляет удобное средство для получения других металлоорганических соединений, потому что со многими металлами выделяет ртуть и образует металлоорганическое соединение взятого металла, напр., с цинком образует $Zn(C^2H^5)^2$. Так как меркур-этил не соединяется с иодистыми этилами, то очевидно, что ртуть не дает высших типов соединения, следовательно, предел соединений ртути есть HgX^2. Заметим здесь следующее чрезвычайно характеристическое обстоятельство: многие элементы весьма легко образуют металлоорганические соединения, отвечающие их хлористым соединениями, а другие таких не дают; если металл M образует хлористое соединение MCl, то отвечающее ему этиловое соединение будет того же типа $M(C^2H^5)$. Такие металлы, которые образуют подобные металлоорганические соединения, характеризуются тем признаком, что их окисленные соединения сравнительно менее энергические основания, чем одинаковые соединения тех элементов, которые не образуют металлоорганических соединений. Так, напр., цинк весьма легко дает металлоорганические соединения и образует менее энергическую основную окись ZnO, а кальций не дает металлоорганических соединений, сколько до сих пор известно, и образует сравнительно более энергическую окись того же состава CaO. Точно так же кремний дает металлоорганическое соединение, а аналогический ему титан не образует, и окисел RO^2 кремния — гораздо более энергическая кислота, чем такой же окисел титана. Вообще металлоорганические соединения образуются элементами более кислотными, если можно так выразиться, а элементами более основными не образуются. Притом весьма важно заметить, что металлоорганические соединения образуются часто такими элементами, которые не дают водородистых соединений или для которых по крайней мере водородистые соединения еще не получены. Все те элементы, которые дают водородистые соединения, непременно дают и металлоорганические соединения. Таблица, приложенная в начале этого тома, дает ясное понятие о том, какие элементы образуют и какие не дают металлоорганических соединений. Все элементы четных рядов (начинающиеся с K, Rb, Cs) не образуют металлоорганических соединений, тогда как элементы нечетных рядов образуют металлоорганические соединения, а для элементов IV, V, VI и VII групп образуются и водородистые соединения. Hg, Tl, Pb, Bi суть элементы нечетного ряда, а потому и относятся к числу таких, которые образуют металлоорганические соединения, хотя ни для одного из этих тел водородистые соединения до сих пор не получены. Вероятно, Ta, W, Th, U, как элементы четных рядов, не образуют металлоорганических соединений, хотя и имеют атомные веса столь же близкие, как и четыре вышеназванных элемента.

Глава XXIII — «Таллий, свинец и висмут»

Стр. 905—909

Из всех 63-х известных элементов нам остается познакомиться только еще с тремя, обладающими большими и близкими атомными весами, а именно с таллием, свинцом и висмутом. Их положение в системе чрезвычайно определенно и характерно. Каждый из них дает две степени окисления (как и Pt, Au, Hg), а именно: таллий дает Tl^2O и Tl^2O^3 — обе суть основания; свинец дает PbO и PbO^2 — первая степень есть резкое основание, вторая обладает свойствами слабой кислоты; висмут образует Bi^2O^3 и Bi^2O^5; первая степень его окисления обладает свойствами слабого основания, подобного окиси сурьмы, а вторая свойствами слабой кислоты, сходной с сурьмяной. Все высшие степени окисления этих элементов обладают свойствами окислительными, т. е. легко отдают во многих условиях, а в особенности в присутствии кислот, многим веществам часть своего кислорода, образуя низшие степени окисления, которые все обладают свойствами

оснований. Если рассматривать только низшие степени окисления, то таллий в своей окиси Tl^2O представляет разительное сходство со щелочными металлами. Такое сопоставление таллия оправдывается тем, что низшая форма его окисления обладает не только свойством резкого основания и не только формулою R^2O, но свойством растворяться в воде, словом представляет во всех отношениях характер щелочных оснований. По этой степени окисления таллий можно было счесть за металл I группы (см. табл., начало тома). В этом смысле окись свинца PbO представляет такое же подобие с окисями элементов II группы, как Tl^2O с Na^2O ,и даже серносвинцовая соль этой окиси $PbSO^4$ также нерастворима в воде, как и соли стронция и бария. Подобно тому, как для бария известна перекись BaO^2, так можно считать, что и свинец образует перекись PbO^2. Впрочем, такое сопоставление не подходит во многих отношениях к действительности. Перекись бария обладает способностью образовывать с кислотами перекись водорода, что вовсе не свойственно перекиси свинца (т. I, стр. 339). Подобно тому, как таллий по низшей степени окисления можно уподобить Na, свинец Mg, так точно висмут по низшей степени окисления Bi^2O^3 можно уподобить следующему за натрием и магнием алюминию, не только потому, что эта окись висмута обладает одинаковою формулою с глиноземом, но также и потому, что окись висмута, как и глинозем, образует слабое основание, могущее играть в некоторых случаях роль и кислоты. Такое помещение таллия, свинца и висмута в I, II и III группы, судя по низшим их степеням окисления, не может быть однако допущено, потому, во-первых, что все эти три элемента дают и высшие формы окисления, а как мы видели уже много раз, определение основных свойств элементов лучше всего производится по высшей, а не по низшей форме окисления. Во-вторых, в особенности потому, что при указанном сходстве каждый из этих элементов обладает и такими качествами, какие вовсе не принадлежат элементам первых трех групп, так напр. с увеличением атомного веса в элементах одной группы (например, K, Rb, Cs, или Ca, Sr, Ba, или Ti, Zr, Ce, Th и т. п.) основной характер окислов возрастает, а здесь этого нет, п. ч. Tl^2O, PbO и Bi^2O^3 суть основания не более, а менее энергические, чем Cs^2O, BaO и Di^2O^3 (стр. 806). Сличить же эти основания Tl^2O, PbO и Bi^2O^3 с Ag^2O, CdO и In^2O^3 (стр. 806) было бы уже совершенно неосновательно, потому что сходство здесь не более того, которое существует между всякими окислами одной формулы. Так для Cd соли серной и соляной кислот растворимы в воде, а для свинца нерастворимы. Руководствуясь тем, что атомный вес таллия, свинца и висмута больше, чем ртути, а также тем, что все эти элементы дают по крайней мере две формы окисления и формы висмута BiX^3 и BiX^5 сходны с такими же формами сурьмы, можно с уверенностью думать, что Tl, Pb, Bi следуют в естественной группировке за ртутью, точно так, как за магнием, по мере увеличения атомного веса, встречаем Al, Si, P. И, действительно, в высших степенях окисления по атомному составу мы видим аналогию между Al — Tl, Si — Pb, P — Bi. Высшая окись таллия Tl^2O^3 представляет основание такое же, если еще

не более ясное, как и глинозем, и это последнее объясняется тем, что атомный вес Tl гораздо более Al и потому Tl^2O^3 также превышает своею энергиею Al^2O^3, как HgO превышает MgO. С другой стороны, так называемая перекись свинца PbO^2, повидимому, весьма мало аналогична с весьма прочным кремнеземом SiO^2. Но если мы сопоставим SiO^2, SnO^2 и PbO^2, то увидим последовательный переход в свойствах. Действительно, SiO^2 есть окись весьма прочная, трудно восстановляемая в металл и не дающая с кислотами солей. Но эти свойства уже ослабляются в SnO^2. Эта последняя окись легко восстановляется и в металл и в низшую форму окисления SnO. Эта последняя обладает однако еще ясно развитыми восстановительными свойствами, так что олово во множестве обстоятельств легко переходит в высшие формы своего окисления. Не так в свинце. Свинец дает только с трудом свою высшую форму окисления PbO^2, и эта последняя обладает малой способностью к соединениям; правда, она есть кислота, но очень слабая (как и следует, п. ч. с увеличением пая увеличивается основная способность, следов. кислотная уменьшается). PbO^2 обладает при этом чрезвычайной легкостью восстановления, так что постоянней-шая для свинца форма окисления есть PbO. Сравнивая физические свойства этих трех высших форм окисления, замечаем естественность такого сравнения. Действительно, удельный вес $SiO^2 = 2{,}6$, следовательно, объем равен 22. Для SnO^2 он равен 23, для PbO^2 он равен 27, т. е. по мере увеличения атомного веса объем RO^2 почти не изменяется или только мало увеличивается.

Для доказательства того, что форма PbO^2 или PbX^4 есть высшая нормальная форма соединений свинца, важнее всего заметить, что при действии на хлористый свинец $PbCl^2$ цинк-этила $ZnEt^2$ можно было бы ожидать образования хлористого цинка $ZnCl^2$ и этилистого свинца $PbEt^2$, но в действительности реакция идет иначе. Половина свинца при этом выделяется и образуется четырехэтилистый свинец $PbEt^4$ в виде бесцветной жидкости, кипящей при 200°. Это показывает, что в свинце развита способность давать соединения типа PbX^4, точно так, как она развита и в кремнии, и в олове, потому что оба последние дают также соединение типа REt^4. Существование такого четырехэтилистого свинца показывает ясным образом так называемую атомность свинца, а именно способность его соединяться с четырьмя паями водорода, хотя для него и неизвестно такого соединения, и указывает на то обстоятельство, что свинец в своей высшей форме окисления, т. е. в перекиси PbO^2, обладает именно такою атомностью, какая принадлежит ему в пределе. Судя по этому, должно ожидать, что перекись свинца при дальнейшем исследовании окажется гораздо более аналогичною с окисью олова, чем то выставляется ныне. Ныне **перекись свинца** рассматривается, как показывает и само название, как безразличный окисел, как окисел, содержащий избыток кислорода, легко выделяемого, но уже Фреми получил для перекиси свинца солеобразные соединения с основаниями, отчего и придал этому веществу название **свинцовой кислоты**. Для получения свинцовокалиевой соли Фреми поступает таким образом: в серебряный тигель помещается чистая перекись свинца PbO^2 и наливается крепкий раствор чистого едкого кали. Смесь нагревается и из нее по временам отнимается порция для пробы, которая состоит в растворении небольшим количеством воды и разложении полученного раствора азотной кислотой. При нагревании настает момент, когда от прилитой азотной кислоты выделяется значительное количество нерастворимого осадка перекиси свинца, тогда в растворе содержится названная соль, и в это время нужно прекратить нагревание и прилить небольшое количество воды для того, чтобы растворить образующуюся свинцовокалиевую соль. Тогда должно раствор слить, и соль выделится при охлаждении в довольно больших кристаллах, которые имеют состав такой же, как и оловяннокалиевая соль,

т. е. $PbO(KO)^2 3H^2O$. Эта аналогия свинцовой перекиси с окисью олова чрезвычайно ясно показывает, что постановка свинца в одну группу с кремнием и оловом отвечает действительным свойствам этого металла. Сличение закиси олова с окисью свинца еще более утверждает выставляемую при этом аналогию. Притом трудно и найти два других, столь аналогичных во многих отношениях металла, как олово и свинец, что видно будет дальше, при описании свинца. В такой же мере, если еще не больше, висмут аналогичен с сурьмою, мышьяком и фосфором. Высшая форма окисления, т. е. фосфорная кислота для фосфора весьма прочна; для мышьяка она уже действует окислительно, уже легко переходит в низшую форму, т. е. в мышьяковистую кислоту; для сурьмы это свойство также ясно развито, а для висмута оно вполне развито, так что висмутовая кислота получается с трудом и во множестве случаев переходит в окись висмута, т. е. низшую форму окисления, отвечающую таким образом P^2O^5, As^2O^5, Sb^2O^5.

Укажем еще на некоторые свойства, заставляющие окончательно убедиться в правильности того сопоставления, которое выше сделано. Идя (см. таблицу, помещенную в начале тома) от Al к In и Tl, мы замечаем, что пай индия равен 113, занимает почти середину между паями алюминия и таллия.

Действительно, 27 + 204 = 231, половина этой суммы 115, а пай индия равен 113. Точно так же олово занимает середину по своему атомному весу между кремнием и свинцом, а сурьма между фосфором и висмутом. Притом таллий летучее индия, а индий летучее алюминия. Свинец так же мало летуч, как олово и кремний; висмут менее летуч, чем сурьма и фосфор. Атомный объем таллия, свинца и висмута больше, чем вышеупомянутых аналогов: Al = 16,3, In = 15,5, Tl = 17,2, точно так же Si = 11,2, Sn = 16,2, Pb = 18,2 и в то же время P = 16,0, Sb = 18,1, Bi = 21,4. Нельзя было бы ожидать такого постепенного изменения в свойствах, если бы сопоставление наше было несогласно с природою дела. Это действительно подтверждается тем, что таллий по своим физическим свойствам не входит в ряд элементов группы I, как свинец не входит в ряд элементов II и висмут — III группы, хотя и есть некоторое сходство, как указано было выше, могущее требовать помещения этих элементов в первые группы.

Так как из предыдущего сопоставления отчасти уже ясны основные характеры описанных элементов, мы коснемся тех подробностей, которые до них относятся, только по отношению к частностям, характеризующим наиболее замечательные соединения трех элементов, которым посвящена эта глава.

Стр. 912 — 913

... По физическим свойствам металла, по способности осаждаться сероводородом, серной кислотой, хлористым водородом и иодистым водородом, по способности давать две степени окисления и по множеству других физических и химических свойств таллий стоит близко к свинцу, как и многие другие пары элементов с близкими атомными весами, но дающие разные формы окисления. Так между As и Se, между Ti и V, между Zr и Nb, между Sn и Sb, между Ta и W, между Mg и Al существует подобное же сходство, хотя элементы эти и не дают одинаковых форм окисления. Многие судят обратно. Замечая сходство свойств, можно было бы думать, что такие аналоги имеют одинаковые формы окисления. Оттого то и придавали ванадию, ниобию и танталу иные формулы, чем то вытекает из изучения их соединений. Так точно и таллию можно бы приписать такую же форму окисления, как свинцу, т. е. придать его низшей окиси состав такой же, как и окиси свинца. Тогда бы пай таллия должно бы принять вдвое более, т. е. равным 408, и закись таллия получила бы тогда форму TlO, такую же как и PbO, при этом высшая форма окисления таллия представляла бы состав TlO^2. Но такого рода формулы не согласны с действительностью уже потому, что для таллия известна теплоемкость, определенная Лами и оказавшаяся равною 0,0366, следовательно, атомный вес таллия нельзя принимать за 408, а необходимо принять за 204. По той же самой

причине, равно как и потому, что плотность паров четырехметилистого свинца $Pb(CH^3)^4$ была определена (Бутлеров), есть уверенность, что атомный вес свинца равен 204, а не есть какой-либо иной, и потому нельзя окиси свинца придавать такой же формулы, какую имеет закись таллия.

Заключение

Стр. 937—942

Химия, как и всякая наука, есть в одно время и средство и цель. Она есть средство для достижения тех или других практических, в общем смысле этого слова, стремлений. Так, при содействии ее облегчается обладание веществом в разных его видах, она дает новую возможность пользоваться силами природы, указывает способы получения и свойства множества веществ и т. п. В этом смысле химия не отличается от простого описания виденного и узнанного, даже мало отличается и от ремесла, дела заводчика и мастера; роль ее при этом служебная, она есть средство для достижения блага. К этому, уже почтенному призванию, присоединяется однако другое; в химии, как и в каждой выработанной науке, есть ряд стремлений высших, неограничиваемых временными и частными целями (хотя и приводящих к ним и нисколько им не противоречащих), и знакомство с нею в этом отношении, воодушевляющее ее приверженцев и деятелей, выражается прежде всего известным миросозерцанием на предмет ее исследований. Это миросозерцание составляется не только из одного знания главных данных науки, не только из совокупности общепринятых, более точных выводов, но из ряда гипотез, объясняющих или выражающих еще не точно известные отношения и явления. В этом последнем отношении научное миросозерцание сильно меняется не только со временем, но и с лицами, и все усилия научных деятелей направляются именно к тому, чтобы миросозерцание свое или той школы, к которой они принадлежат, перевести в ряд неоспоримых начал науки. Это стремление составляет ближайшую причину (стимул) лучших работ деятелей науки. Эпохи и школы науки характеризуются миросозерцанием, руководящим работами, а в том разноречии, которое в этом отношении существует между разными деятелями, должно видеть единственный прочный залог дальнейших успехов. История наук показывает, что этим путем наука двигалась, узнавались некоторые истины, принимаемые всеми, а вместе с тем достигались попутно и чисто практические цели. Одно собрание фактов, даже и очень обширное, одно накопление их, даже и безкорыстное, даже и знание общепринятых начал—не дадут еще метода обладания наукою, и они не дают еще ни ручательства за дальнейшие успехи, ни даже права на имя науки, в высшем смысле этого слова. Здание науки требует не только материала, но и плана, и оно воздвигается трудом, необходимым как для заготовки материала, так и для кладки его и для выработки самого плана. Научное миросозерцание и составляет плантип научного здания. Притом пока нет плана — нет и возможности

узнать многое и из того, что уже было кому-либо известно, что уже сложено. Многие факты химии, ненанесенные на ее план, часто открывались не раз, а два, три и более раза. В лабиринте известных фактов легко потеряться без плана, и самый план уже известного иногда стоит такого труда изучения, доли какого не стоит изучение многих отдельных фактов. Без материала—план есть или воздушный замок, или только возможность, материал без плана есть или груда сложенная, может быть, так далеко от места стройки, что ее перевозить не будет стоить труда, или опять только одна возможность,—вся суть в совокупности материала с планом и выполнением. В научной деятельности очень часто рабочий и архитектор совпадают, но нередко есть и здесь, как в жизни, разница между ними, иногда план предупреждает, иногда следует за постройкою, за изготовлением и скоплением сырого материала. В сооруженных же частях научного здания одинаково привольно жить не только тем, кто составлял план, готовил материал или вел кладку, но и всякому, кто захочет ознакомиться с планом, чтобы не попасть в недостроенные части, в подвалы и чердаки, где свален ненужный хлам.

Наука слагается таким образом не только из установившихся законов, отвлечений и обобщений, позволяющих не потеряться в частностях, разобраться в материале, но также из гипотетических построений, допускающих проверку путем опыта и наблюдения и освещающих ряды необобщенных наблюдений. Знакомство с этою областью знания в изложении науки достигается двумя способами: одни предпочитают положить в основу всего изложения с самого начала те гипотезы, которые они считают вполне вероятными. Это и пригодно не только для краткости изложения, но и для его впечатлительной цельности, но зато такой способ изложения закрывает целые области явлений, не угадываемых принятою гипотезою, и, что всего важнее, при таком способе изложения не возбуждается или только редко возбуждается столь плодотворное, критическое отношение к предмету, и потому, если при этом поколеблется вера в основное начало, все здание, построенное на недоказанном, рушится; этим путем вырабатываются ученики, адепты, а не самостоятельные, свободные деятели. Этот способ передачи научного миросозерцания мне кажется малонадежным, полезным только в особых, частных случаях, а потому я держался другого приема, состоящего в изложении частностей на основании уже прочно установившихся понятий; таковы, например, в химии понятия о частице, о замещениях, об атомных весах, об элементах и т. п.; развитие же тех понятий, которые определяют миросозерцание науки, при этом излагается по поводу тех или других частностей. Этим объясняется план моего изложения. Кончаю его с желанием, чтобы химическое миросозерцание, какое я старался передать читателям, побудило их к дальнейшему изучению науки и стало развиваться в них и посредством их, по мере более полного знакомства не только с тем немногим, что было изложено мною, но и с тем многим, что им предстоит еще усвоить, чтобы сделаться обладателями нашей науки и участниками ее дальнейших успехов. А усвоить необходимо для

этого не только практику, т. е. мастерство предмета, но еще и три важных отрасли химии: аналитическую, органическую и теоретическую химии. Часть химии, составляющая предмет этого сочинения,[1] есть только фундамент здания, учение об элементах и их первых важнейших, основных свойствах. В химическом анализе эти свойства применяются к отделению тел, в органической химии получается знакомство с наиболее выработанными, наиболее подвижными и удобнее всего изучаемыми углеродистыми соединениями, а в теоретической химии обобщаются как сведения о составе (стехиометрия) и реакциях (химическая статика и динамика) тел, так и соотношения между их свойствами и составом (физическая химия). Каждый из этих отделов обширен, каждый вводит в новые области и расширяет кругозор, дает новые средства для решения рождающихся теоретических вопросов, и без знакомства с этими частями химии нельзя и составить такого самостоятельного химического миросозерцания, которое было бы удовлетворительно для современного состояния химических знаний.

При всем разнообразии возможных ныне гипотетических представлений в химии, всякие обобщения сводятся в наше время на два приема: свойства тел (простых и сложных) изучаются в зависимости от элементов, [2] содержание которых в них признается, а затем (индуктивным путем) изучаются, определяются или отыскиваются коренные свойства самых элементов и на основании их угадываются (путем дедукции) свойства простых и сложных тел, в которые входят элементы. Вся сущность теоретического учения в химии и лежит в отвлеченном понятии об элементах. Найти их коренные свойства (способность давать те или другие формы соединения, соединяться с теми или другими элементами, образовать кислотные или основные соединения и т. п.), определить причину их различия и сходства, а потому на основании этого предугадать свойства образуемых ими тел, вот путь, по которому наша наука твердо пошла со времен Лавуазье, и еще не мало остается сделать здесь, и еще много поводов к разноречию в миросозерцании, построенном на основании этого представления. Главный интерес химии — в изучении основных качеств элементов, а так как их природа нам еще вовсе не известна, и так как для них мы поныне твердо знаем только два [3] измеряемые свойства: способность давать известные **формы соединения** [4] и то их свойство, которое

[1] Ее чаще всего называют неорганической химиею, но это противоположение с органическою химиею неестественно и предполагается как будто изучение минерального, неорганического мира, а потому и неверно.

[2] Нередко смешивают, а должно резко отличать, понятия простое тело — элемент или вес частицы — вес атома и т. п.

[3] Прочие, напр., способность давать кислоты и основания, не представляют резкости, измеряемости, изменяются последовательно, другие свойства, напр., физические, еще мало изучены.

[4] Это называют также атомностью элементов, но так как с этим понятием соединяется ряд иных представлений (постоянство форм, разделение соединений на атомные и частичные, связь элементов определенным числом сродств и т. п.), которые мы считаем неудовлетворительными, то мы и не употребляем, для избежания двусмыслия, слова «атомность».

называется **весом атома**, то остается только один путь к основательному с ними ознакомлению — этот путь сравнительного изучения элементов на основании этих двух свойств. Мы видели много раз, и это выражено в таблице, приложенной в начале этого тома, что способность давать те или другие формы соединения находится в согласии с атомным весом элементов, что она определяет и качество образуемых соединений, а потому вся сущность, вся природа элементов выражаются в их весе, то есть в массе вещества, вступающего во взаимодействие. Это можно формулировать следующим образом: **физические и химические свойства элементов**, проявляющиеся в свойствах простых и сложных тел, ими образуемых, **стоят в периодической зависимости** (образуют периодическую функцию, как говорят в математике) **от их атомного веса**. Изучение и сравнение атомных весов — должно лечь в основание всех дальнейших построений о свойствах элементов, как я это и старался воспроизвести во всем этом сочинении, и, я думаю, что все сближения и сравнения элементов будут ныне очень шатки, если они не основаны на соотношениях, замечаемых между атомными весами элементов. Это легко уясняется тем общим соображением, согласным с духом физико-механических учений, что от веса атомов должны зависеть прежде всего все их свойства. Но затем рождаются невольно вопросы о том, что же такое выражает самый вес атомов, какая ближайшая причина зависимости свойств от веса, почему малое изменение в весе атомов производит известное периодическое изменение в свойствах и целый ряд тому подобных вопросов, которых решение, даже гипотетическое, по моему мнению, не под силу еще современной науке. В будущем, когда настанет черед решения и этих вопросов, можно ожидать и теоретического определения самих простых тел; подобно тому, как мы теоретически определяем уже сложные тела, но поныне кругозор химиков ограничивается понятием об элементах, как о последних гранях научного анализа, и **химию**, в современном ее состоянии, **можно** поэтому **назвать учением об элементах**, если механику называют учением о силах, а физику учением о методах исследования природы. Если читатели этого сочинения, кроме ознакомления с законами и фактами, характеризующими элементы, успели уже получить интерес к дальнейшему изучению их свойств и природы, то цель моя уже отчасти достигнута, а если миросозерцание, руководящее моим изложением, раскроет им некоторые новые отношения, ускользающие от внимания при других способах воззрения, и если это подаст повод к дальнейшей разработке сведений об элементах, то я буду считать цель этого сочинения совершенно достигнутою, хотя бы мне и пришлось при этом отказаться от некоторых мнений.

Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St-Pétersbourg XVI, № 1, 1871, стр. 45 — 51. Перевод В. Я. Курбатова.

IX

О ПОЛОЖЕНИИ ЦЕРИЯ В СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ

(Прочтено 24 ноября 1870 г.)

В дополнение к предложенной [1] мною периодической зависимости физических [2] и химических [3] свойств элементов от величины их атомного веса, я должен принять, [4] что индий, [5] уран [6] и церий (а также, вероятно, и его спутники) требуют изменения их атомного веса или на основании составов их окисей, или потому, что основные свойства этих элементов не соответствуют установленным мною закономерностям. Для подтверждения моих предположений я предпринял определение теплоемкости этих металлов. Как раз в то время как я начинал эти работы, появилась статья Бунзена, [7] который сообщает, что действительно теплоемкость индия (0,057) требует изменения атомного веса этого металла в смысле, вполне отвечающем выше высказанным закономерностям. Прежний атомный вес индия (H = 1, O = 16, In = 75,6) нужно изменить на индий $In = \frac{3}{2}$. 75,6 = 113,4. Тем самым индий соответственно своему атомному весу, составу окиси, осаждаемости посредством $BaCO_3$ и своим свойствам, как металла, получает следующее место в ряду:

	Pl	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Атомный вес	106	108	112	113	118	122	125?	127
Удельный вес	11,7	10,5	8,6	7,3	7,2	6,7	6,2	4,9
Высший солеобразующий окисел	—	Ag^2O	CdO	In^2O^3	SnO^2	Sb^2O^5	TeO^3	J^2O^7

[1] Ж. Р. Х. О. 1869 г., стр. 60.

[2] Сообщено второму съезду естествоиспытателей в Москве, август, 1869 г.

[3] Ж. Р. Х. О. 1870, стр. 14.

[4] Ж. Р. Х. О. 1869, стр. 73.

[5] Л. Мейер (Annalen d. Chem. und Pharmacie, VII Suppl.-Bd., S. 354, 1870) принял предложенную мною систему на основании краткого извлечения (Zeit. f. Chemie 1869, S. 405), не зная мои оригинальные статьи (см. выше, [1], [3]). Однако нужно прежде всего предупредить, что на основании высказанных мною закономерностей индий имеет атомный вес 113 вместо 75, что теперь подтверждено Бунзеном и независимо от него мною.

[6] В моем первом сообщении (см. выше, 1) я рассматривал уран как аналог B, Al и предложил ему место III—5 (см. приложенную таблицу), но отказался от этого уже (август 1869 г.) в моем 2-ом сообщении (см. выше, [2]).

[7] Poggendorff's Annalen, 1870, № 8, стр. 27.

Таким образом, замечаемые неправильности в атомном весе индия исправлены путем определения его теплоемкости. Относящийся сюда же мой предварительный опыт дал результат (0,055), совпадающий с данным Бунзена.

Что касается урана, то считаю, что на основании соображений, развитых мною в моем сочинении «Основы химии»,[1] ему соответствует удвоенный атомный вес (U=240, окись UO^3, закись UO^2); для доказательства я намерен определить плотность пара хлористого урана (теперь UCl^2, повидимому же UCl^4) и теплоемкость металла. Если U = 240, то уран принадлежит к группе Cr, Mo, W (см. таблицу).

Теперь только церий и его спутники не включены в таблицу. Что касается до последних, то пока известно мало положительных данных об их атомном весе и их соединениях, а потому очень трудно указать для них соответствующее место в системе. Церий же и его соединения достаточно исследованы, чтобы с некоторой достоверностью разрешить этот вопрос. Признаваемый в настоящее время атомный вес церия (Ce = 92) основан на принятии состава CeO (O = 16) для низшего окисла, тогда высший окисел получает формулу Ce^3O^4; он дает соли (Гольцман, Раммельсберг и др.), но, с другой стороны, может и окислительно действовать (он выделяет J из HJ, переводит MnO в MnO^2 и т. д.). При таком атомном весе церий не находит места в вышеупомянутой системе,[2] а потому я предлагаю его (атомный вес) изменить так, что низшую степень окисления признать за Ce^2O^3. Тогда атомный вес $\frac{3}{2} \cdot 92 = 138$, и высшая степень окисления получит простую формулу CeO^2.

В системе элементов церий по своему атомному весу следует тотчас после Cs = 133 и Ba = 137 и по формуле своей высшей степени окисления принадлежит к группе Ti, Zr, т. е. ему соответствует место IV — 6, как это видно из приведенной таблицы. Это положение церия вполне соответствует свойствам его и его окислов:

	Rb	Sr	Zr		Cs	Ba	Ce
Атомный вес	85	87	90		133	137	138
Удельный вес	1,5	2,5	4,2		2,2?	3,6	5,5
	SiO^2	TiO^2	ZrO^2	SnO^2	CeO^2	PbO^2	ThO^2
Молекулярный вес . . .	60	82	122	150	170	239	263
Молекулярный объем .	22	20	22	22	24	26	29

Принимая во внимание, что при переходе (см. таблицу) от K, Rb к Cs или от Ca, Sr к Ba встречаем все более сильные основания, ясно, почему, переходя от TiO^2 и ZrO^2 к CeO^2, мы от слабо кислых окислов постепенно приближаемся к все более основным.

[1] «Основы химии» II, 382 (1870 г.).

[2] Правильность атомного веса церия не может быть существенно нарушена ошибками при определении, так как определения Берингера, Германа, Мариньяка, Бунзена и Раммельсберга хорошо соответствуют друг другу и нет оснований предполагать, чтобы металл оказался закисью Ce^2O (как это оказалось с U и V).

В той же группе IV (см. таблицу) находится PbO^2, действующий уже сильно окислительно, легко дающий основную PbO и выделяющий хлор (при взаимодействии) с HCl. Так же и CeO^2 действует окислительно, переходя в основную Ce^2O^3. Изменения формул соединений церия ясны из следующего сопоставления:

Ce = 92	Ce = 138	по типу CeX^3
CeO	Ce^2O^3	
$CeCl^3$	$CeCl^3(Ce^2Cl^6?)$	
$K^2SO^4CeSO^4$	$Ce(OSO^3K)^3$	
$2KNO^33CeN^2O^64H^2O$	$CeK(NO^3)^62H^2O$	
Монацит[1] $Ce^3P^2O^8$	$CePO^4$	
$CeOCe^2O^3 = Ce^3O^4$	CeO^2	по типу CeX^4
$CeOCe^2O^32H^2O$	$CeH^2O^3 = CeO(OH)^2$	
$CeSO^4Ce^2(SO^4)^38H^2O$	$Ce(SO^4)^24H^2O$	
$4KNO^3Ce(NO^3)^2Ce^2(NO^3)^64H^2O$	$CeK^2(NO^3)^62H^2O$	

Для окончательного установления необходимости изменения атомного веса церия в указанном смысле я произвел определение теплоемкости церия, для чего использовал металл, полученный от Шухардта (в Герлице). Отобранные куски (3,5 грамма), прокаленные в водороде, дали для церия теплоемкость немного ниже, чем для олова, [2] а именно около 0,050, как и следовало ожидать при атомном весе Ce=138:

Ce . . . . . $92 \cdot 0{,}05 = 4{,}6$; $138 \cdot 0{,}05 = 6{,}9$.

Но этот результат я считаю лишь предварительным и собираюсь применить для более точного исследования более чувствительный аппарат (небольшой воздушный или ртутный калориметр), надеясь сам приготовить церий. Попутно замечу, что образец металлического бария (8 г, тоже от Шухардта) дал для теплоемкости почти ту же величину, что и для церия (0,05), что одновременно подтверждает принятый для последнего атомный вес 137:

Ba . . . . . $137 \cdot 0{,}05 = 6{,}85$.

В конце этой статьи помещена таблица, содержащая все элементы в систематическом порядке и вполне соответствующая периодическому закону. Но в ней нет определенного места для иттрия,[3] эрбия, дидимия и лантана, так как я считаю, что их свойства и атомные веса еще недостаточно исследованы. Значком ? отмечены те элементы, атомные веса которых во всяком случае требуют исправления. Напр.,

[1] В других церитовых минералах, например, эшинитах, церий, возможно, заключается в виде окиси CeO^2, содержащей, вероятно, изоморфные примеси RO^2.

[2] Для устранения различных сомнительных поправок я определил теплоемкость другого хорошо изученного металла, для определения теплоемкости которого (по методу Коппа) применил почти то же самое количество, что и для изучаемого металла.

[3] Если принять величину атомного веса иттрия, данную Бунзеном (61,7), и изменить формулу окиси в R^2O^3, то Yt = 92,5 и должен быть помещен на место III — 4. В этом случае атомный вес примерно = 90, удельный же вес металла, стоящего на этом месте, около 3,5.

из таблицы ясно, что атомный вес теллура должен быть меньше, чем иода, атомный же вес осмия меньше, чем у платины. [1]

Наибольшее сооответствие свойств наблюдается у членов данной группы, принадлежащих рядам, отмеченным четными цифрами. Нужно особо отметить, что как в вертикальных, так и в горизонтальных рядах наблюдается некоторое сходство. Напр., Nb по свойствам своих соединений сходен с V и Ta, точно так же, как с Zr и Mo.

Весьма замечательно, что члены четных рядов всех групп имеют более металлический основной характер, а в нечетных, и притом особенно у членов высших групп, более кислотный неметаллический характер. Последние дают металлоорганические соединения, первые их не дают.

Элементы с наименьшими атомными весами называются *типическими*. Их соотношение с другими можно сравнить с соотношением высших гомологов (напр. CH^4, C^2H^2, CH^2O^2 и т. д.) к высшим.

Система

	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV	Группа V
Типические ряды	H=1 Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14
Ряд 1	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31
„ 2	K=39	Ca=40	—=44	Ti=50?	V=51
„ 3	[Cu=63]	Zn=65	—=68	—=72	As=75
„ 4	Rb=85	Sr=87	[Yt?=92?]	Zr=90	Nb=94
„ 5	[Ag=108]	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122
„ 6	Cs=133	Ba=137?	[Di?=143?]	Ce=138	—
„ 7	—	—	—	—	—
„ 8	—	—	—	—	Ta=182
„ 9	[Au=197]	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208
„ 10	—	—	—	Th=231	—
Высш. солеобразн. окисел	R^2O	R^2O^2 или RO	R^2O^3	R^2O^4 или RO^2	R^2O^5
Высшее водородистое соединение.	—	—	RH^3?	RH^4	RH^3

[1] Атомные числа в таблице округлены до целых единиц, так как нередки сомнения не то что в десятых, а даже и в целых.

Наконец, считаю нужным обратить внимание на следующие обстоятельства.

До сих пор неизвестно ни одного элемента, принадлежащего рядам V 6 — до IV 8.

Элементы VIII группы без сомнения имеют большое сходство друг с другом как в свободном состоянии, так и в соединениях и особенно в аммиачных и в цианистых соединениях.

Хотя предложенная мною система элементов основана исключительно на величине атомного веса, она, однако, отвечает не только электрическим свойствам элементов и распределяет их по группам на основании аналогии их естественных признаков, но дает новую точку зрения на так называемую атомность элементов; к этому вопросу я надеюсь вернуться в дальнейшем.

Э л е м е н т о в

Группа VI	Группа VII	Группа VIII (переход к группе I)			
O=16	F=19				
S=32	Cl=35,5				
Cr=52	Mn=55	Fe=56;	Co=59;	Ni=59;	Cu=63
Se=78	Br=80				
Mo=96	—=98	Ru=104;	Rh=104;	Pl=106;	Ag=108
Te=128?	J=127				
—	—	[La? Di? Er?] —			
—	—				
W=184	—	Os=199?	Ir=198?	Pt=197?	Au=197
—	—				
Ur=240	—	—			
R^2O^5 или RO^3	R^2O^7	R^2O^8 или RO^4			
RH^2	RH	—			

Журнал Русского Химического Общества, т. III, вып. 2, 1871 г. Стр. 25—56.

X

ИЗ ЛАБОРАТОРИИ С.-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

22. ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕЕ К УКАЗАНИЮ СВОЙСТВ НЕОТКРЫТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

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 церитовые 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 количеством 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 год, страница 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-й, 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 с 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, напр., в SiO^2 ясно видны кислотные свойства и не заметны 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 характер, 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 предлагаю современем 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 об-

разец такого металла я сам видел на парижской выставке в 1867 году у господина Менье. Попытки получения такого 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 определения теплоемкости, потому что такой порошкообразный металл не представляет ручательства чистоты.[1] Из группы церитовых металлов лучше других определен т о р и й. Окиси этого очень редкого элемента придают формулу магнезии ThO, при чем пай тория = 116. Но так как Хидениус и Деляфонтен (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 фтористощелочных 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 пае тория и при этой формуле его окиси, торий становится в системе элементов отлично в ряд титана и циркония. При этом изменении торий и уран делаются элементами с самым высоким атомным весом между всеми, поныне известными.

Затем следуют церитовые металлы: церий, лантан и дидим и гадолиниты: иттрий и эрбий, а может быть и тербий. 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 [2] 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, -я которого точность в определении величины эквивалента уже достаточно велика, тогда как для лантана, дидимия, иттрия и эрбия и по 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 убе-

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

[2] Ce = 92 (Герман, Бунзен, Раммельсберг и другие), La = 93,6 (Герман, Бунзен, Мариньяк, Раммельсберг, Чуднович), Di = 95,8 (Мариньяк и другие), Yt = 61,7 (Бунзен = 75, Деляфонтен), Er = 112, 6 (Бунзен).

диться в том, не 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 CeO должно придать формулу глинозема Ce^2O^3, тем более, что высшая степень окисления церия, при нынешнем его пае, представляет формулу промежуточных окисей Ce^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 CeO^2. При этом атомный вес церия из 92 изменяется в Ce=138, и тогда церий хорошо становится в систему элементов. Такое изменение оказалось довольно хорошо согласующимся с определенною 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 редакциею журнала «Zeitschrift für Chemie» 1869 года, Лотар Мейер (Ann. d. Chemie u. Pharm, VII Supplementband 1870, p. 354) уже предложил изменить атомный вес индия, придавши его окиси формулу глинозема, и упоминает об этом, 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 сведение о статье Бунзена, явившейся в сентябрьской книжке анналов Поггендорфа за 1870 г. В этой статье Бунзен предложил новый и весьма изящный способ калориметрических определений 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, при чем пай индия из 75,6 превращается в 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

	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV	Группа V	Группа VI	Группа VII	Группа VIII переход к группе I
Типические элементы	H=1							
	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=11	O=16	F=19	
Первый период, Ряд 1-й	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
Первый период, „ 2-й	K=39	Ca=40	—=44	Ti=50?	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63
Второй период, „ 3-й	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
Второй период, „ 4-й	Rb=85	Sr=87	(?Yt=88?)	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104 Pd=104, Ag=108
Третий период, „ 5-й	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=128?	J=127	
Третий период, „ 6-й	Cs=133	Ba=137	—=137	Ce=138?	—	—	—	—
Четверт. период, „ 7-й	—	—	—	—	—	—	—	
Четверт. период, „ 8-й	—	—	—	—	Ta=182	W=184	—	Os=199?Jr=198? Pt=197, Au=197
Пятый период, „ 9-й	(Au=197)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
Пятый период, „ 10-й	—	—	—	Th=232	—	Ur=240	—	
Высшая соляная окись	R^2O	R^2O^2 или RO	R^2O^3	R^2O^4 или RO^2	R^2O^5	R^2O^6 или RO^3	R^2O^7	R^2O^8 или RO^4
Высшее водородное соединение	—	—	(RH^5?)	RH^4	RH^3	RH^2	RH	—

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 величине 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 Ur, Th, Ce, In) устранилось важнейшее препятствие для применения начала периодичности ко всей совокупности элементов, я счел полезным попытаться вновь переработать предложенную мною систему элементов, и прилагаемая таблица выражает результаты этой попытки в том виде, в каком теперь представляется дело. Осмеливаюсь назвать предлагаемую ныне систему—естественною системою элементов, п. ч. сравнения, уже деланные мною относительно множества более или менее точно наблюденных 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, программою 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 наблюденных 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 же замечается периодичность и притом двоякого рода: начиная от лития до натрия, калия и т. д. чрез 7 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 которую я обратил внимание и в первой статье своей и которую особенно развил в статье, помещенной в декабрьской книжке «Русского Химического Журнала» за прошлый год, существует еще

периодичность другого рода: после каждых двух таких периодов или строк встречается ряд элементов, которые отнесены к VIII-ой группе. В периоде, начинающемся с натрия, нет VIII-ой 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-ая группа, а в рядах, обозначенных нечетными цифрами, нет членов в этой VIII-ой группе. Таким образом одна четная и одна нечетная строка вместе с одним рядом элементов, помещенных в в VIII-й 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 рода существует только семь членов, то в периоде второго рода должно считать по крайней мере 17 членов, потому что в VIII-ой 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 прилагаемой таблице. При этом должно обратить внимание на то, что члены этой VIII-ой 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 через свои поры; как видно из замечательных исследований Девилля, Грема и Рауля, они обладают в высшей мере способностью образовать аммониакальные соединения особого характера, столь характерные для кобальта, и им свойственно также образовать 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 элементов 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, никкеля 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 е с т е с т в е н н о с т ь VIII-о й г р у п п ы 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-ти членов. [1] Вследствие того, два соседних ряда элементов, расположенных в чет-

[1] 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 Р. Х. Ж. 1869 года, стр. 69—73. То, что тогда составляло для меня некоторое затруднение, то ныне и служит главною причиною общности системы. Вероятно, что существует еще и больший период, состоящий из 4 рядов; оттого сходство Mo — W, Nb — Ta, Sb — Bi, Sn — Pb, Pd — Pt и пр. особенно велико.

ных и нечетных строках, должны представлять между собой 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-ой группе от тория к церию, цирконию и титану, как видно по таблице, а также при переходе от урана к вольфраму, молибдену и хрому, о чем было уже говорено выше. Эти металлы четных рядов характеризуются еще 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 2-го 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 цинк-этилу они резко различаются, а именно: хлористый кремний легко дает с ним кремнеэтил, тогда как хлористый титан не вступает в такое с ним двойное разложение.[1] Это различие простирается до самых последних членов, а именно, в 9-м 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, также 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 алюминий-этила. Такое, на первый раз кажущееся странным, различие элементов четных и нечетных рядов основывается однако при рассмотрении системы, предложенной в прилагаемой таблице, на следующем простом сообра

[1] Конечно, тогда происходит восстановление, $TiCl^4$ раскисляется. Я предполагаю для полного убеждения повторить эти опыты, а также и попытки получения титанового эфира, предполагая действовать $TiCl^4$ на этилат натрия. Полезно также произвести наиболее критический опыт: сравнить действие калия на цинк-этил с известным действием на него натрия.

жении: 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 калий 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 калием. 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 Tl^2O^3 относится к окиси индия; поэтому для индия и должно ожидать хотя малопрочного, легко окисляющегося, но все-таки могущего существовать, основного окисла состава такого же, как и низшая степень окисления таллия, а именно — In^2O. 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 восстановляет окисленные соединения селена и теллура, так низшая степень окисления олова восстановляет перекись свинца. По той же причине висмутовая, сурьмяная и мышьяковая кислоты действуют окислительно, что не свойственно 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, [1] 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 состоянии, тогда как титан и поныне еще мало известен 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-ой 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-ой 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-ой группы образуют окислы состава RO, а хлористые соединения — RCl^2; элементы III-ей 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 RCl^3. Хлористый алюминий, как известно из определений Девилля, 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 I-го ряда, сравнительно с тем рядом, который назван типическим, существует, даже при полном равенстве состава соединений, гораздо более развитая способ-

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

ность к полимерным соединениям, потому что соединения углерода при равном составе с соединениями кремния, как это видно из исследования Фриделя и Ладенбурга, имеет близкую температуру кипения и близкие частичные объемы, следовательно и SiO^2 должно было бы представлять объем и температуру кипения близкую 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 соединения, т. е. различные так называемые поликремневые кислоты, что не свойственно в такой мере угольной кислоте. Подобное же отношение встречается при сравнении легко летучей азотной кислоты HNO^3 с труднолетучею метафосфорною кислотою 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 $SiCl^4$, также 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, $POCl^3$, 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, напр. с $POCl^3$, и в такой же мере на основании тех же сил соединяется и сам с собой, т. е. полимеризирует, образуя $\left.\begin{matrix}AlCl^3\\AlCl^3\end{matrix}\right\}$, т. е. Al^2Cl^6, подобное $\left.\begin{matrix}POCl^3\\AlCl^3\end{matrix}\right\}$. В этом отношении особенно поучителен тот факт, который в недавнее время наблюдал г. Густавсон, но еще не публиковал. Он нашел, что хлористый бор с большою энергиею соединяется с хлорокисью фосфора, образуя $BCl^3\ POCl^3$, 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 присо-

единяющейся воды есть величина четная, а потому все формулы водных соединений этого типа будут $Al^2X^6 2nH^2O$, делимы на 2 и тогда представятся в виде $AlX^3 nH^2O$. То же относится и ко всем обыкновеннейшим соединениям алюминия как основания: напр. формула квасцов может быть представлена как $KAlS^2O^8\ 12H^2O$, 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. [1]

Элементы следующей затем IV-ой 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 тому под. Это весьма важно для объяснения той применяемости учения об *атомности элементов* к рассмотрению углеродистых соединений, которая и составляет главную опору этого учения. Сера соединяется с H^2 и с O^3, а потому ее рассматривают как двуатомную и как 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 не применимо ни к какой другой группе элементов, кроме IV-ой. 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

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

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 двуатомен 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 $HClO^4$ потому только, что кислород двуатомен 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 двуатомности 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 перед 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, двуатомною по отношению к водороду и шестиатомною по отношению к кислороду, и потому в каждом данном частном случае должно разбирать, с чем связана сера: если с кислородом, то нужно приписывать ей шестиатомные свойства, с водородом — двуатомные. 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 дву-, 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 постоянною, а изменяют ее сообразно со степенями соединения. Так, напр., иные признают, что сера бывает одно-, дву-, четырех- и шести-атомна, и кислород является в форме элемента одно- и двуатомного 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-, дву-, семиатомным, то, конечно, нельзя же будет видеть в атомности элементов какое-либо их постоянное 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 сказать, по моему мнению, плодотворное влияние на развитие современных химических сведений, потому в наших мыслях, стесненных ограниченным предста-

влением об атомности элементов, нередко слагаются совершенно искусственные представления об обыкновеннейших химических соединениях и чрез то закрываются глаза на те аналогии, которые, без предвзятых идей, выносимых учением об атомности, становятся очевидными при современном состоянии сведений.

В V-ой группе находятся элементы, образующие с водородом RH^3, с хлором — в пределе RCl^5, а с кислородом — окислы R^2O^5. Все элементы этой группы способны давать и низшие степени окисления типа RX^3, соответствующего водородному соединению. В следующей затем VI-ой 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 SCl^2, селен, а в особенности теллур $TeCl^4$, а вольфрам даже и WCl^6. В VII-ой 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-ой 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 пределе 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 эти три элемента образуют, как низшую степень соединения, окисел R^2O и соответственное ему хлористое соединение RCl, в воде не растворимое, растворяющееся в соляной кислоте, аммиаке, серноватистонатриевой соли, синеродистом калии и т. п. Что касается

до окислов металлов VIII-ой 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.

И так, 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 выше указанных восьми групп элементов, так что сходство каждого элемента выражается его местом в горизонтальных и вертикальных рядах. Эту двоякую сходственность элементов я предлагаю назвать их атоманалогиею. 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, п. ч. 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 не достает 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 это сделать ради того, чтобы хотя современем, когда будет открыто одно из этих предсказываемых мною тел, иметь возможность окончательно уверигься 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-й группе, а именно, несомненно, что недостает элемента из этой группы, следующего тотчас за алюминием и долженствующего находиться в четном, а именно, во 2-м ряду вслед за калием и кальцием. Так как атомный вес этих последних близок к 40, а так как затем в этом ряде следует элемент из IV-ой 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-ей 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 не разлагаемого, 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 2-го ряда 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 не летуч, потому что и все металлы в четных рядах во всех группах (кроме I) не летучи; 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 гигроскопическое 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^3=20, CrO^3=36, т. е. при содержании одного атома кислорода объемы сперва быстро уменьшаются, а потом слабо возрастают, а именно, следующим образом: для калия =35, для кальция =18, для титана =10, для хрома =12, а потому объем для окиси экабора при содержании одного пая кислорода 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 солью. 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-й группы четных рядов, п. ч. их эквиваленты подходят отчасти к тем, какими должны обладать следующие неизвестные члены этой группы. В этой группе не достает из 3-го ряда элемента, следующего за цинком, а потому долженствующего обладать атомным весом, близким к 68. Этот элемент мы назовем э к а а л ю м и н и е м El=68, потому что он следует тотчас за алюминием в III-ей 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 кали, 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 паю 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 не велика. 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 окисел стронция и циркония представляют основания более энергические, чем окиси кальция и титана, должны 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 заключает 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 около 6,2. Эти свойства близки к тем, которые принадлежат лантану и дидимию.

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 церием. Это нахождение подле церия и это совпадение известных ныне свойств лантана и дидимия 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 дидимию и лантана (1861 г) удельные веса, близкие к тем, которые вычисляются, а именно, для окиси лантана он дал 5,94, а для окиси дидимия 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 дидимия и лантана в их соединениях. [1] Может быть также окись металла, стоящего на месте III—6, будет раскисляться, подобно тому, как раскисляется и окись церия CeO^2, и окись таллия Tl^2O^3, последнее неизвестно для лантана и дидимия. Судя по тому, что высшая окись церия CeO^2 весьма легко раскисляется и дает обыкновенную степень соединения Ce^2O^3, 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^3, и обе эти окиси, конечно, будут обладать для этого металла основными свойствами, как обладают этим свойством и обе окиси церия и таллия.

Но, мне кажется, наиболее интересным из несомненно недостающих металлов будет тот, который *принадлежит к IV группе* аналогов углерода, а именно к 3 ряду. Это будет металл, следующий тотчас за кремнием, и потому назовем его *экасилицием*. Экасилиций должен обладать атомным весом около 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

---

[1] Вероятнее, что сюда относится именно дидимий, п. ч. исследование его соединений показывает, что при формулах RO в его соли очень часто входят (как и в соединения других цериты и гадолинитов, только не лантана) три пая, напр., осадок с K^2SO^4 имеет (Di = 96) состав $Di^3K^2(SO^4)^42H^2O$. Эта формула при пае Di = 144 превратится в $DiK(SO^4)^2H^2O$, т. е. в формулу квасцов. При этом положении дидимия, лантану вероятно принадлежит место IV — 8, пай = 180, окиси формула LaO^2, осадок с сернокалиевою солью $LaK^4(SO^4)^4$, вероятно такого же состава, как и для циркона и высшей окиси церия. Эрбию вероятнее всего принадлежит место III—8 = 178, окись состава Er^2O^3. Тогда все цериты и гадолиниты суть атоманалогии и относятся к четным рядам.

между алюминием и индием. Экасилиций (довольно легко восстановляемый из EsO^2 и K^2EsF^6) должен иметь объем около 13, п. ч. объем кремния = 11, а объем олова =16. Того же самого результата достигаем, если пойдем в ряду 3 и перейдем 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 напоминать настолько 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 свойственен и окиси кремния, и окиси олова и потому, что такой же объем получается, соображая свойства других окисей элементов, относящихся к 3 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 выделяющийся 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 RO^2. Экасилиций, конечно, как и все металлы этой группы, будет давать с плавиковой кислотой кислоту состава H^2EsF^6, способную образовать 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, образовать металлоорганические соединения, как образуют их и кремний, и олово, и цинк, и мышьяк, атомологические с ними, и этим *будет отличаться* от Ti, Zr, в которых эта способность не развита. $EsEt^4$ будет кипеть при 160°, уд. вес 0,96. Для него можно очень 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 $TiFeO^3$, эшинитов 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 Ca=40 к Ti=50 очень быстр, а от Ti=50 к 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 не верно 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. [1]

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 не открытых 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 известны 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, напр., 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 марганцом и медью. Обращу еще при этом внимание на тот разительный факт, что в системе элементов ныне недостает как раз 17 элементов (т. е. целого двурядного 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 церитовые 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 марганцовокалиевою солью. Может быть также существуют элементы и аналогические с натрием

[1] Ильмений Германа может быть есть экасилиций, о чем я предполагаю сообщить впоследствии.

из I группы и обладающие атомными весами, близкими к меди и серебру, хотя эти последние металлы и способны образовать, как натрий, соединения RHO, RCl и т. п., а потому может быть, и составляют переход от элементов VIII группы к элементам II 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 окисла 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 для него вероятно 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 брому 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^3, 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^3, 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 здесь 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 затем 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 выводов, 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.

29 ноября
1870 г.

Annalen der Chemie und Pharmacie.
VIII. Supplementbandes II Heft. 1872.
133 — 229. Перевод В. Я. Курбатова *

XI

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ЗАКОННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

(С русского переведено Ф. Вреденом)

Как до Лорана и Жерара не различали названий молекула, атом и эквивалент при их применении, так и сейчас часто смешивают понятие простое тело с понятием элемент, но эти понятия нужно ясно различать, чтобы избегнуть недоразумений в химических представлениях. *Простое тело* — нечто материальное, металл или металлоид, обладающий физическими свойствами и способностью химического взаимодействия. Понятию простого тела отвечает молекула, состоящая из одного (например, Hg, Cd и, вероятно, многие другие простые тела) или многих атомов (S^2, S^6, C^2, H^2, Cl^2, P^4 и т. д.). Они могут встречаться в изомерных или полимерных изменениях и отличаются от сложных тел только тождественностью их материальных частей. Наоборот, *элементами* нужно называть те материальные составные части простых и сложных тел, которые определяют их физические и химические особенности. Элементу отвечает понятие атом. Так углерод — элемент. Уголь, графит и алмаз — простые тела.

Основною задачею современной химии является установление зависимости состава, реакций и свойств простых и сложных тел от основных свойств входящих в их состав элементов, чтобы на основании известного характера данного элемента можно было заключить о неизвестном еще составе и свойствах его соединений.

Например, если признать углерод четырехвалентным элементом, то этим дается основное свойство этого элемента, проявляющееся в его соединениях.

Только для двух из точно измеримых свойств элементов имеется обширный фактический материал, а именно — для атомного веса и для способности появляться в различных формах соединений. Последнее свойство отражено в особой теории о значности (валентности) элементов. Из остальных свойств элементов, обусловливающих характер тел, физические (например, сцепление, теплоемкость, удельный вес, коэффициент преломления, особенности спектров и т. д.)

---

* [Другой перевод с немецкого этой статьи помещен в книге Б. Н. Меншуткина: «Д. И. Менделеев. Периодический закон». *В. К.*].

до сих пор еще недостаточно исследованы, чтобы было возможно с достаточною научною строгостью делать обобщения. Наличные данные об этих свойствах элементов весьма недостаточны и отрывочны по сравнению с нашими сведениями об атомном весе и значности элементов. Поэтому многие исследователи уже указывали на зависимость физических свойств друг от друга, а также от атомного веса и особенно от молекулярного веса соединений, особенно потому, что можно легко и точно измерять физические свойства. Значение разработки этого отдела для прогресса химии ясно из того, что понятия атом и молекула основаны преимущественно на изучении физических свойств.

Элементы, кроме упомянутых измеримых свойств, обладают еще рядом так называемых химических свойств, которые понятны химикам и дополняют характеристику элементов, хотя до сих пор не поддаются измерению. Если, например, элементы одного типа не соединяются с водородом, то они по общепринятому способу выражения обладают основным характером или дают основания при соединении кислорода, а соединяясь с хлором, образуют соли; другие (кислотообразующие) элементы соединяются с водородом, дают с кислородом только кислоты, а с хлором — хлорангидриды; в третьих имеются элементы, образующие переход от первого ко второму типу; в четвертых — элементы, дающие в высших степенях соединения — кислоты, а в низших — обладающие основными свойствами. Эти свойства причисляют к качественным различиям элементов, так как наука не нашла еще способа их измерения. К таковым же относятся и те свойства элементов, которые определяют большую или меньшую стойкость соединений. Так, одни элементы способны соединяться с другими в сравнительно легко разлагаемые соединения, тогда как у соответствующих соединений других элементов подобные разложения не проявляются. В виду того, что упомянутые химические и им подобные свойства вовсе не допускают точных измерений, их трудно использовать для обобщения химических сведений. Соображения, опирающиеся только на эти свойства, не надежны. Однако их нельзя оставлять совсем без внимания, так как многое в химических явлениях объясняется этими свойствами. Известно, что Берцелиус и другие причисляли эти свойства к основным признакам элементов и строили на них электрохимическую систему. Однако при изучении свойств элементов, имеющих целью практические выводы или химические предсказания, нужно обращать одинаковое внимание как на общие свойства группы, к которой принадлежит элемент, так и на его индивидуальные особенности. Только после такого сравнительного изучения и на основании точно измеримого свойства можно делать обобщение о свойствах элементов. Мы имеем и будем иметь на долгое время это свойство в атомном весе, потому что особенно в последнее время с приложением законов Авогадро и Ампера, а также благодаря трудам Лорана, Жерара, Реньо, Розе и Каннициаро наши представления об атомном весе получили столь непоколебимую устойчивость, что можно смело утверждать, что понятие об атомном весе (как наименьшей части элемента, какая может

содержаться в молекуле его соединения) останется неизменным при всех изменениях теоретических представлений химиков. Название «атомный вес» требует наличия гипотезы об атомистическом строении тел; [1] однако дело не в названии, но в понятии, вполне соответствующем подразумевающемуся (явлению). Только сравнительное расположение элементов на основании их атомных весов позволяет расширить наши химические знания с механической точки зрения. Поэтому всего естественнее и наиболее целесообразно, мне кажется, исследовать зависимость свойств элементов от их атомных весов. Установление этой зависимости является, по моему, одной из основных задач химии будущего, так как в смысле значения для теории эта задача столь же важна, как изучение изомерии. В нижеследующей статье я постараюсь показать существование упомянутого соотношения между атомными весами элементов и их остальными свойствами и особенно способностью давать определенные формы соединений.

Это последнее свойство ясно определилось уже в ранний период (химии). Еще большую отчетливость оно получило в новейшее время в учении о пределах химических соединений, о валентности элементов и взаимоотношениях между атомами при образовании молекул. Как известно, Дальтон назвал формы соединения одного элемента R с другими (RX, RX^2, RX^3...) соединениями в кратных отношениях; Жерар назвал их типами, а в настоящее время они служат для установления так называемой валентности элементов. Недостаточность распространенного в настоящее время учения о валентности элементов ясна уже из того, что мнения химиков расходятся даже относительно таких элементов, как Na, Cl, S, N, P, Ag. Одни считают валентность неизменным свойством атомов, другие утверждают противоположное. Эта неуверенность представлений о валентности отчасти происходит от того, что последняя только недавно введена в науку и включает гипотезу о соединении элементов частями их валентности. Она обусловлена, по моему, еще и односторонним изучением форм соединения элемента без сопоставления с остальными свойствами элементов. Только что упомянутая недостаточность теории о формах соединений, вызванная ныне принимаемым учением о валентности элементов, исчезает, как я покажу дальше, если при изучении основных свойств элементов положить в основу их атомные веса.

С 1868 г., т. е. с выхода первого выпуска моей книги «Основы химии», я старался разрешить эту задачу. В последующем очерке я приведу достигнутые в вышеупомянутом направлении результаты. [2] Установление таких естественных групп, как галоиды, щелочные и щелочноземельные металлы, аналоги серы, азота и подобные им, дали первый толчок к сравнению различных свойств элементов с их атомным весом. Сначала сходные по многим соотношениям элементы

---

[1] Если название «атомный вес» изменить на «вес элемента», то, по моему, тем самым обходимся без представления об атомах, поскольку речь идет об элементах.

[2] О некоторых исторических и полемических замечаниях по этому вопросу см. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1871, 348.

были распределены в упомянутые группы, но потом многие исследователи, особенно Гладстон, Кук, Петтенкофер, Кремерс, Дюма, Ленссен, Одлинг и другие заметили, что атомные веса отдельных членов этих групп стоят в простом правильном соотношении друг к другу. Установление этих соотношений привело к сравнению членов отдельных групп с их гомологами и далее к химико-механическому представлению о сложности природы атомов, что многими химиками считалось вероятным, хотя до сих пор не получило сколько-нибудь определенного выражения. Все установленные взаимоотношения атомных весов элементов не привели в силу их многообразия ни к какому единому логическому выводу или предсказанию химических свойств и потому, вероятно, до сих пор не введены в науку. Прежде всего до сих пор, насколько мне известно, еще не предложено никакого сравнительного сопоставления всех естественных групп друг с другом, а подмеченные соотношения между отдельными членами групп остаются необъяснеными, как не ожидавшиеся явления. О том же говорит с полным правом Штрекке р в 1859 г. (Теории и опыты для определения атомных весов элементов, стр. 146). «Нельзя, конечно, считать, что все подмеченные соотношения между атомными весами у химически подобных друг другу элементов совершенно случайны. Нахождение *закономерных* соотношений, очевидных в этих числах, придется предоставить будущему». Во-вторых, у некоторых сходных элементов (у Mn, Fe, Co, Ni, у Pd, Rh, Ru, у Pt, Os, Ir) замечаются лишь малые колебания в величине атомного веса. Поэтому можно с полной уверенностью сказать, что сходство элементов связано или с почти равными атомными весами, или с нарастанием этой величины. В-третьих, атомные веса несходных элементов ни в коем смысле не сравнимы друг с другом, и как-раз для несходных элементов можно установить закономерную зависимость свойств от изменения атомного веса. Известные до сих пор факты, как изолированные, не могли вызвать нового успеха в теоретическом развитии химии, однако они заключают в себе зародыши важнейшего развития химических знаний и в особенности по отношению к таинственной природе элементов.

Я подразумеваю под *периодическим законом* развиваемое дальше взаимоотношение свойств элементов с их атомными весами, распространяющееся на все элементы; эти соотношения имеют форму периодической функции.

1) *Сущность периодического закона*

Уже давно наблюдали среди элементов с высоким атомным весом аналоги элементов со значительно меньшим атомным весом. Напр., Клаус указал, что Os, Ir, Pt с атомным весом около 195 обладают одинаковыми свойствами с Ru, Rh, Pd, имеющими значительно меньший атомный вес (около 105). Мариньяк обратил внимание на аналогию Ta=182 и W=184 с Nb=94 и Mo=96. Au и Hg отвечают более легкие аналоги Ag и Cd и еще более легкие Cu и Zn. Цезий и барий аналогичны калию и кальцию и т. п. Сравнения по тому же

приему привели к попытке сопоставить все элементы по величине их атомного веса, при чем наблюдается замечательная простота во взаимоотношениях;

Для доказательства приведем пример, охватывающий все легкие элементы с атомными весами от 7 до 36, *расположенные по величине их атомного веса в арифметической последовательности:*

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, что характер элементов изменяется закономерно и одинаково при увеличении атомного веса и притом периодически, т. е. в обоих рядах одинаково, так, что соответствующие члены их аналогичны друг другу: Na и Li, Mg и Be, C и Si, O и S и т. д. Так соответствующие члены обоих рядов образуют соединения одинаковой формы и обладают, как говорится, одинаковой валентностью. Самым важным является то обстоятельство, что при переходе от одного элемента к соседнему можно заметить те же закономерности в формах соединений, какие замечаются при сравнении водородных и кислородных соединений упомянутых элементов.

Эта правильность указывает, что приведенное сопоставление элементов дает естественный ряд, в который нельзя вставить промежуточных членов. Так только последние четыре члена соединяются с водородом, при чем образуются

— — — RH^4 RH^3 RH^2 RH

(где R обозначает элемент). Устойчивость или легкая разлагаемость этих водородистых соединений под влиянием различных веществ, равно как их кислотность или способность заменять водород металлом и остальные свойства изменяются постепенно соответственно положению элементов в рядах. Например, HCl определенная очень устойчивая кислота, H^2S — слабая, разлагающаяся при нагревании кислота, в H^3P кислотный характер почти исчезает, а неустойчивость возрастает, что еще определеннее проявляется в H^4Si.

В виду того, что *все* элементы второго ряда соединяются с кислородом, то лучше всего наблюдать на этих соединениях соответственное постепенное изменение свойств элементов при изменении атомного веса. Для такого сравнения используем *высшие* безводные окислы и притом те, которые соответствуют воде, с последней *могут соединяться* в гидраты, а между собою *образовывать соли*. Те же окислы, которые по составу и свойствам соответствуют перекиси водорода (например, Na^2O^2), не будут приниматься во внимание, так как лишь немногие элементы способны давать такие соединения. Семь элементов последнего ряда дают следующие высшие солеобразующие окислы:

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

Таким образом семи членам вышеприведенного ряда в той же определенной последовательности отвечают все общеизвестные формы

окисления. Хотя последние открыты уже давно, но их соотношение с основными свойствами элементов осталось незамеченным.

Как это уже очевидно из простого сопоставления этих семи формул, их порядок отвечает уменьшению основных и возрастанию кислотных свойств. Они дают следующие нормальные солеобразные производные:

$$NaX \quad MgX^2 \quad AlX^3 \quad SiX^4 \quad PX^5 \quad SX^6 \quad ClX^7,$$

например:

$$Na(NO^3); \quad MgCl^2; \quad Al(NO^3)^3; \quad Si(KO)^4; \quad PO(NaO)^3; \quad SO^2(NaO)^2; \quad ClO^3(KO).$$

Через X можно обозначать следующие элементы: X=H, Cl, NO^3, OH, CH^3, K, OK и т. п., далее через X^2=O, S, SO^4, CO^3 и т. п. Таким образом формула PX^5 отвечает:

PCl^5, $POCl^3$, P^2O^5, $PO(OH)^3$, $POH(OH)^2$, $POH^2(OH)$, PH^4J, PAe^3HJ и т. д.*

В ряду гидратов также наблюдается особая закономерность:

$$Na(OH); \quad Mg(OH)^2; \quad Al(OH)^3; \quad Si(OH)^4; \quad PO(OH)^3; \quad SO^2(OH)^2; \quad ClO^3(OH).$$

В гидратах не может быть больше четырех гидроксилов, как в гидратах и в окислах не может быть больше четырех кислородов. RO^4, RH^4, $R(OH)^4$ — наивысшие из известных форм соединений. Формуле SX^6 отвечает неустойчивый гидрат $S(OH)^6$ (хотя основные соли, соответствующие этому гидрату, известны); теряя $2H^2O$, он превращается в $SO^2(HO)^2$, в котором содержится O^4, как и в $Si(OH)^4$, $PO(OH)^3$, $ClO^3(OH)$.

Но закономерные соотношения можно заметить не только в формах соединений элементов, расположенных по атомному весу, но и в других химических и физических признаках.

В начале рядов стоят тела с ясно выраженным металлическим характером, на конце — представители металлоидов; первые обладают основными, последние — кислотными свойствами; стоящие посредине тела по своим свойствам являются переходными. В Li^2O и Na^2O основные свойства очевиднее, чем в BeO и MgO, а в B^2O^3 и Al^2O^3 они слабо выражены, и эти соединения уже отчасти обладают кислотными свойствами; CO^2 и SiO^2 обладают хотя и слабым, но кислотным характером, который усиливается как в N^2O^5 и P^2O^5, так и в SO^3 и Cl^2O^7.

Для доказательства закономерностей, согласно которым изменяются физические свойства в двух вышеуказанных рядах, приведем изменение удельных весов и объемов для 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^2O	Mg^2O^2	Al^2O^3	Si^2O^4	P^2O^5	S^2O^6	Cl^2O^7
Удельный вес	2,8	3,7	4,0	2,6	2,7	1,9	?
Атомный объем	22	22	25	45	55	82	?

* [Ae = aethyl. *B. K.*].

Летучесть падает для начальных членов первого ряда от Na до Si и затем повышается; то же наблюдается для окислов, из которых средние MgO, Al^2O^3, SiO^2 не летучи.

Соединения элементов, стоящих в начале рядов, с другими металлами называются сплавами и обладают видом и свойствами металлов. Даже в фосфоре и сере эти свойства не вполне исчезли, так как фосфористая медь, сернистый свинец и многие подобные соединения обладают отчасти металлическим видом; однако хлористые металлы, как многие другие фосфористые и сернистые соединения, — более солеобразны.

В подобные же более или менее полные ряды можно сопоставить и другие элементы; напр., ряд серебра:

Атомный вес

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

Ниже даем лишь удельные веса этих металлов, так как нет надобности объяснять соответствие остальных свойств с предыдущим рядом.

Удельный вес

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

Эти сопоставления, как дальше будет показано и как видно из приведенных таблиц, приложимы ко всем элементам, что указывает на тесную зависимость свойств элементов от их атомного веса. Его можно было предвидеть уже из учения об атомах, так как атомный вес является одной из переменных, которыми определяется функция атома. Эти соображения привели меня к открытию вышеупомянутой зависимости, почему я о них и сообщаю.

Из предшествующих, равно как из других до сих пор приведенных мною сопоставлений следует, что все функции, которыми выражается зависимость свойств от веса атома, являются *периодичными*. Сначала свойства элементов изменяются соответственно увеличению атомного веса, потом повторяются в новом ряду элементов, т. е. в *новом периоде*, с той же закономерностью, что и в предыдущем ряду. Поэтому периодический закон можно выразить так: *свойства элементов* (а, следовательно, и образованных из них простых и сложных тел) *находятся в периодической зависимости от их атомного веса.*

Теперь нужно перейти к установлению функции, которой выражается эта зависимость; для этого прежде всего нужно определить длину периода или, точнее, число членов, образующих период. Что касается до выражения этой функции, то она в некоторых случаях, например, для форм окислов, понятна сама собой; а в других случаях до настоящего времени нет никакой возможности найти точное выражение функции, хотя она тем не менее сохраняет свою периодичность.

Уже из предыдущих соображений ясны существование и свойства периода из семи элементов, отвечающего периоду Li, Be, B, C, N,

O, F. Назовем его *малым периодом или рядом*. Если H причислить к первому ряду, то Li и следующие окажутся во втором ряду, Na в третьем и т. д.

Но не все до сих пор известные элементы стоят в малых рядах, и, что еще важнее, между соответственными членами четных и нечетных рядов (за исключением двух первых, см. ниже) существует резко выраженное различие, тогда как замечается большее сходство как между членами четных, так и членами нечетных рядов. Это очевидно из примера:

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.

Между членами четвертого и шестого рядов больше сходства друг с другом, чем между ними и членами пятого или седьмого ряда. Члены четных рядов имеют не столь сильно выраженные металлоидные свойства, как нечетных рядов. Последние члены четных рядов во многих отношениях (в низших формах окисления) похожи на первые члены нечетных рядов. Так Cr и Mn в их основных окислах подобны элементам Cu и Zn. С другой стороны, заметны резкие различия между последними членами нечетных рядов (галоиды) и первыми членами (щелочными металлами) следующих за ними четных рядов. Вместе с тем между последними членами четных и первыми членами нечетных рядов должны по свойствам и атомным весам стоять *все* те элементы, которые не могут быть помещены в малых периодах. Так между Cr и Mn, с одной стороны, и Cu и Zn, с другой, стоят Fe, Co и Ni, при чем образуется следующий переходный ряд:

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

Как Fe, Co, Ni следуют за четвертым рядом, так за шестым — Ru, Rh, Pd и за десятым — Os, Ir, Pt. Эти оба ряда (один четный и один нечетный) с промежуточным рядом только-что упомянутых переходных элементов образуют *большой период* из семнадцати членов. В виду того, что означенные переходные члены не отвечают ни одной из семи групп малого периода, 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;

подобны друг другу в той же мере, как члены четных рядов, например, V, Nb, Ta или Cr, Mo, W и т. д. Это сходство ясно из следующего:

1) Металлы восьмой группы все сероватого цвета и трудноплавки. Трудноплавкость уменьшается от Fe к Co и к Ni совершенно так же, как в рядах Ru, Rh, Pd или Os, Ir, Pt.

2) Эти металлы даже по сравнению с соседними членами имеют малые атомные объемы, 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, в то

время как объемы Ru, Rh, Pd приблизительно равны 9; Ag=10,3; Cd=13,0; соответственно объемы Os, Ir, Pt приблизительно равны 9,5, тогда как объем W=10,1; Au=10; Hg=15. Малые объемы или расстояния между центрами атомов обусловливают для металлов восьмой группы трудноплавкость, малую химическую энергию и другие особые их свойства.

3) Эти металлы способны в высшей мере сгущать и пропускать через себя водород, что установлено для Ni, Pd, Fe и Pt (Грэм, Рауль).

4) Их высшие степени окисления — мало энергичные основания или кислоты, легко переходящие в низшие окислы заметно более основного характера.

5) Между этими металлами имеются и такие, которые дают формулы соединений RO^4 или R^2O^8 (откуда и получается название восьмой группы), а именно OsO^4, RuO^4. [1] В этом ряду от Fe к Cu, от Ru к Ag, от Os к Au замечаем в высших окислах понижение количеств кислорода. Так Fe дает FeO^3, Co только CoO^2, Ni — Ni^2O^3, подобно тому, как Os дает OsO^4, Ir с трудом IrO^3, Pt только PtO^2, Au только Au^2O^3.

6) Они образуют с цианистым калием устойчивые соли, Fe, Ru и Os дают аналогичные соединения K^4RCy^6; Co, Rh, Ir соли, образованные по формуле K^3RCy^6; Ni, Pd и Pt дают соли общей формулы K^2RCy^4.

7) Они дают устойчивые и во многом сходные металлоаммиачные соли. Например, Клаус приготовил соли Rh и Ir, отвечающие розеокобальтиаковым солям $RX^{35}NH^3$, например, $RhCl^{35}NH^3$.

8) Некоторые особенно высшие формы соединений этих металлов отличаются характерными окрасками и т. д.

Для дальнейшего выяснения всех этих заключений следуют две таблицы. В первой из них элементы сопоставлены в большие периоды, во второй они расположены в группы и ряды и притом так, что различие четных и нечетных рядов очевидно.

Примечания к таблице I.—Для сокращения атомные веса в этой таблице даны в круглых числах, так как в большинстве случаев нельзя быть уверенным не только в десятых долях, но даже в единицах. Знак вопроса (?) перед символом элемента обозначает, что для элемента в системе в виду недостаточности исследований пока нельзя найти сколько-нибудь определенного места. Знак вопроса после атомного веса означает, что имеющиеся данные заставляют сомневаться в величине атомного веса или, иначе говоря, что эквивалент до сих пор кажется еще не точно установленным. В таблице некоторые атомные веса изменены согласно периодического закона (см. главу 5), например, при теллуре стоит согласно периодического закона 125?, а не 128, согласно Берцелиусу, и т. п.

---

[1] Железная кислота, вероятно, даст FeO^4 (?).

Таблица I

Типические элементы							
			K = 39	Rb = 85	Cs = 133	—	—
			Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137	—	—
			—	?Yt = 88?	?Di = 138?	Er = 178?	—
			Ti = 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?	—
H = 1	Li = 7	Na = 23	Cu = 63	Ag = 108	—	Au = 199?	—
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65	Cd = 112	—	Hg = 200	—
	B = 11	Al = 27,3	—	In = 113	—	Tl = 204	—
	C = 12	Si = 28	—	Sn = 118	—	Pb = 207	—
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	—	Bi = 208	—
	O = 16	S = 32	Se = 78	Te = 125?	—	—	—
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	—	—	—

Таблица II

Ряды	Группа I — R^2O	Группа II — RO	Группа III — R^2O^3	Группа IV RO^4 RO^2	Группа V RH^3 R^2O^5	Группа VI RH^2 RO^3	Группа VII RH R^2O^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	Ti=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=97	—=100	Ru=107, 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	Te=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	— — — —

Примечания к таблице II. — В этой таблице группы обозначены римскими цифрами. Первые семь групп отвечают семи членам каждого ряда, восьмая группа была характеризована раньше (см. выше). В восьмую группу по аналогии свойств поставлены Cu, Ag, Au, хотя одновременно их следует в соответствии с их низшими формами окисления поместить и в первую группу. Первые два ряда на основании причин, объясненных ниже, отделены от остальных и названы *типическими*.

У членов четных рядов заметнее проявляется металлический основной характер, тогда как соответственные члены нечетных рядов обладают более кислотным характером. Так заметна определенная разница между V, Nb, Ta из четных рядов пятой группы и P, As, Sb, Bi, хотя и те и другие имеют высшие окислы R^2O^5, но из первых получаются менее энергичные кислоты, чем из последних. Члены четных рядов, насколько известно, не дают таких летучих водородистых и металлоорганических соединений, как соответственные члены нечетных рядов. Так как из элементов нечетных рядов Zn, Cd, As, Sb, Se, Te, Br, J, Sn, Pb, Hg, Bi при помощи общего приема могут быть переведены в металлоорганические соединения, то можно уверенно заранее утверждать, что принадлежащие к ним же In и Tl дадут металлоорганические соединения $InAe^3$ и $TlAe^3$. Но ни один из членов четных рядов высших групп не дал до сих пор металлоорганических соединений. Попытки Буктона, Кагура и других получить $TiCl^4$ из $TiAe^4$ оказались неудачными, несмотря на большое сходство между $TiCl^4$, $SiCl^4$ и $SnCl^4$. Если будут получены металлоорганические соединения четных элементов, то они окажутся по свойствам совершенно отличными от до сих пор известных металлоорганических соединений, подобно тому как водородистые соединения Pd, Cu, Nb отличны по свойствам от соответствующих соединений нечетных рядов. Будет трудно получить летучие водородистые и этиловые соединения Zr, Nb, Mo, W, Ur.

Может показаться, что установление второго ряда противоречит основному делению на четные и нечетные ряды, так как члены этого четного ряда (Li, Be, B, C, N, O, F) имеют кислотные свойства, дают водородистые и металлоорганические соединения (BAe^3, CAe^4 = $= C^9H^{10}$, NAe^3, OAe^2, FAe) и некоторые из них газообразны, т. е. подобны элементам нечетных рядов. Но по отношению к этому ряду следует заметить, что: 1) в этом ряду вовсе нет восьмой группы, в отличие от остальных четных рядов, 2) что атомные веса принадлежащих сюда элементов отличаются от соответствующих атомных весов следующего ряда примерно на 16, тогда как во всех других рядах эта разность = 24 до 28. Разность между атомными весами двух последующих четных рядов примерно = 46, тогда как элементы второго и четвертого ряда имеют разность атомных весов всего от 31 до 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 кажущиеся отклонения, и вместе с тем подтверждается вышесказанное основное положение о зависимости свойств элементов от их атомного веса. Так как, если разность атомных весов — иная, то и взаимоотношение свойств элементов должно быть различным. Элементы второго ряда имели бы свойства, близкие к элементам четвертого ряда, если бы имели более низкие атомные веса, чем имеющиеся в действительности. Такие же отклонения можно наблюдать при сравнении Na с Cu, Mg с Zn; они исчезают у фосфора, когда сравниваем его с As, S с Se, Cl с Br, где разности атомных весов и свойств имеют обычные размеры. В силу этих особых свойственных членам второго ряда свойств я называю их *типическими* элементами; к ним нужно причислить кроме H еще Na и Mg на основании вышеприведенных соображений.

Если *сравнить* взаимоотношение остальных аналогов со взаимоотношением соединений в гомологических рядах, то типические элементы соответствуют начальным членам гомологических рядов, которые, как известно, имеют не все свойства высших гомологов. Например, начальные члены (H^2O и CH^4O) ряда спиртов $C^nH^{2n+2}O$ имеют такие своеобразные свойства, отсутствующие у высших гомологов.

Из предыдущего становится ясным изолированное, особое место водорода с его наименьшим атомным весом. По форме солеобразующего окисла H^2O и солей HX он должен стоять в первой группе, ближайшим же аналогом H является Na, который тоже стоит в нечетном ряду первой группы. Отдаленными аналогами H являются Cu, Ag, Au. Все пять дают соответствующие соединения RO и R^2O^2 (H^2O^2, Na^2O^2, [1] Cu^2O^2, Ag^2O^2 и Au^2O^2). Если формулу окиси меди выразить через CuO, то придется изобразить формулы перечисленных перекисей как RO, NaO, AgO, AuO. Однако CuO дает соответственные соли CuX^2, тогда как перекиси, например, AgO, [2] таких солей, насколько известно, не дают, однако очевидна некоторая разница между Ni и Pd, из которых никкель стоит в системе непосредственно перед Cu, а Pd непосредственно перед Ag, так как Ni не дает солей NiX^4, тогда как Pd дает хотя и не очень устойчивые соли PdX^4. Далее, в четных рядах от первой группы до восьмой замечается нарастание количества кислорода, входящего в соединение с элементом. В восьмой группе это количество падает (см. выше) и достигает у Cu, Ag, Au минимума; затем снова возрастает (у Zn, As, у Cd, In, у Hg, Tl). Поэтому, как ясно из второй таблицы, Cu, Ag, Au занимают двойственное положение и в первой и в восьмой группах; в низших соединениях они отвечают H и Na (первая группа). Особенно ясно это сходство для Ag, что не требует дальнейших разъяснений. Столь же мало сомнений вызывает

---

[1] Как известно, K дает перекись KO^2. Было бы интересно точнее изучить перекись лития, чтобы решить, не имеет ли она формулы LiO и не имеет ли она щелочных свойств, хотя бы в слабой степени. В этом отношении важно изучение и AgO.

[2] Как известно, перекись натрия при действии J дает Na^2OJ^2, построенный соответственно Cu^2OCl^2.

сходство соединений закиси меди и золота с соединением окиси серебра. Для этого достаточно сравнение CuCl, AgCl, AuCl. При многих чертах сходства последних с соединениями HX и NaX между двумя последними замечается ряд весьма известных различий, которые во многом напоминают отличия угольной кислоты от сходных с ней во многих отношениях высших гомологов (гликолевых кислот). Особо ясным примером указанных аналогий между соединениями H, Na, Cu (закисной), Ag и Au (закисного) является сопоставление объемов:

	Уд. вес	Объем
HCl	1,27	29
NaCl	2,16	27
CuCl	3,68	27
AgCl	5,55	26
AuCl	9,3 (?)	25

	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
				Ag^2SO^4	58
HNO^3	41	NaHO	19		
$NaNO^3$	39	Cu^2O	25	$NaClO^3$	46
$AgNO^3$	39	Ag^2O	28	$AgClO^3$	44

Как видно, соответственные члены имеют почти одинаковый объем. Однако Li и K в тех же формах соединений имеют различные объемы. Напр., объем LiCl = 21, KCl = 37, $LiNO^3$ = 29, KNO^3 = 48, Li^2SO^4 = = 50, K^2SO^4 = 66. Соединения K имеют бóльший объем (и соответственно меньший удельный вес), чем соответственные соединения Na (или Li). Несмотря на приведенные примеры сходства соответственных соединений Na, Cu, Ag, металлы сильно отличаются друг от друга, что соответствует различиям в объемах в этом состоянии. Объем Na = = 24, Cu = 7, Ag = 10. Атомы первого отстоят дальше друг от друга и легче взаимодействуют с другими, чем атомы Cu и Ag. Когда Na вступает в соединение, то часто происходит заметное сжатие, например, объем Na = 24, а NaOH = 19; 24 объема Na дают 27 объемов NaCl, тогда как 10 объемов Ag дают 26 объемов AgCl. Этот пример, подобно многим аналогичным, дает явное указание произвольности выводов величины неизвестного объема элементарных частей из известного объема их соединений.

Из таблицы I видно, что первые члены больших периодов (равно как и малых периодов, начинающихся с Li и Na) — металлы с резко выраженными щелочными свойствами, тогда как последние члены — энергичные галоиды. Еще во времена электрохимиков приведенные элементы занимали те же конечные места в системе. Несомненно, что электрохимическое учение оказало большое влияние на дальнейшее развитие химии, однако я вовсе не принадлежу к защитникам последнего. В качестве доказательства укажу, как это и ясно из таблицы I, что только первые и последние члены *больших периодов* имеют ясно выраженный химический характер, иначе говоря, только они легко и без особого нагрева взаимодействуют с большинством других ве-

ществ, имеют близкие атомные веса и другие подобные признаки. Например, увеличение объема сложного тела при замене H на Cl (= 35,5) или на K (= 39) почти одинаково. Если при металепсии водород заменяется хлором, то всегда увеличивается объем, например:

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

Одинаково растет объем при замене водорода в кислотах на K и примерно на одну и ту же величину:

Объем	HCl = 29	H^2O = 20	HNO^3 = 41	H^2SO^4 = 53
„	KCl = 37	KHO = 28	KNO^3 = 48	K^2SO^4 = 66
Разница объема от замены H калием	8	8	7	2·6,5

По величине атомного веса и выдающейся способности к взаимодействию можно сопоставить следующие удаленные друг от друга элементы:

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

как сопоставлены все элементы в первой таблице.

Переход от Cl к K и т. п. соответствует во многих отношениях определенному сходству между ними, хотя в том же периоде нет других элементов, имеющих столь различные свойства при столь близком атомном весе. На этом основании ряды лучше всего разрывать на этом месте, чтобы периоды начинались с K, а кончались Cl. На самом деле порядок элементов непрерывен и до известной степени напоминает расположение по спирали.

Поэтому наиболее несходные качественно элементы стоят на концах больших периодов, а в середине — элементы сходные; вместе с тем ближайшие аналоги стоят наиболее близко друг к другу. Например, после щелочей и щелочных земель находятся редкоземельные элементы (гадолинитовые и церитовые металлы Ti, V, Cr, Nb, Mo, Ta, W, Ur), которые сходны даже и аналитически. Они не летучи, трудноплавки, трудно восстанавливаются и даже в их высших формах трудно взаимодействуют, в природе часто встречаются вместе, но редко в больших количествах и т. д. Редкое нахождение этих элементов считаю не случайностью, но следствием, обусловленным их природою. Для сравнения можно указать, что углеводороды рядов C^nH^{2n+2} и C^nH^{2n-6} часто встречаются в природе, образуются при многих реакциях, обладают явно выраженною способностью ко взаимодействиям и дают различные производные, тогда как члены промежуточных рядов, особенно C^nH^{2n} и C^nH^{2n-2}, реже образуются

и не дают столь многих самостоятельных соединений, как предыдущие ряды.

Наши сведения об упомянутых редких элементах очень ограничены, и если бы не было классических исследований Мариньяка о соединениях Zr, Nb, Ta, то вся группа оказалась бы собранием элементов, не имеющих значения для системы. Работы Бломстранда, Роско, Делафонтена и Бунзена разъяснили многое, и однако остается много нерешенных вопросов по отношению к этим элементам.

После этих редких элементов приходится обратить особое внимание на группу так называемых благородных металлов, которые стоят в системе все вместе. К ним в системе примыкают рудные металлы, которые через As, Sb, Bi образуют переход к металлоидам.

В группах аналогичных элементов элементы с большим атомным весом обладают резче выраженным основным характером или образуют более слабые кислоты. Напр. Бунзен показал, что Cs электроположительнее, чем K или Rb; основные свойства выступают у BaO сильнее, чем у CaO, у ThO^2 сильнее, чем у ZrO^2 или TiO^2; HgO выделяет MgO и BeO из их соединений, Bi^2O^3 более энергичное основание, чем Sb^2O^3 или As^2O^3, а в P^2O^3 вовсе незаметны основные свойства, кроме разве того, что PH^3O^3 — не трех-, но двухосновная кислота. По той же причине Ta дает более слабую кислоту, чем Nb или V, или Te по сравнению с Se и S. Кислотные свойства PbO^2 проявляются очень слабо, [1] хотя Фреми получил соль $K^2PbO^3 3H^2O$, соответствующую солям оловянной и кремневой кислот. SnO^2 обладает слабо основными и кислыми свойствами, а в SiO^2 проявляются только кислотные свойства, хотя и слабые.

Кроме того у членов данной группы с возрастанием атомного веса возрастает не только способность восстанавливаться до простых веществ (Te и Se по сравнению с S, J по сравнению с Cl, Au по сравнению с Cu и т. д.), но и способность давать низшие степени окисления, которые нередко отличаются большой устойчивостью и способностью ко взаимодействиям. Например, Bi лишь с трудом дает Bi^2O^5, обыкновенно же соединения висмута отвечают форме Bi^2O^3 и BiX^3, соответственно Pb не только дает PbO^2, но и очень устойчивую окись PbO, к чему Sn и Si способны далеко не в такой степени; Tl дает не только Tl^2O^3, но и Tl^2O, чего не замечено для In и Al. В группе Mg, Zn, Cd, Hg при возрастании атомного веса замечается возрастание летучести, основности окисла RO, способности восстанавливаться до металла и образовывать низший окисел R^2O. [2] Летучесть возрастает с увеличением атомного веса только в этом и соседних рядах, а в последних

---

[1] PbO^2 как настоящий аналог SnO^2 должна бы иметь также и основные свойства, но поставленные мною опыты особенно при действии HF не дали результатов. Вероятно известная нам форма PbO^2 отвечает метаоловянной и метатитановой кислотам. Поэтому нужно ожидать открытия разновидности PbO^2 основного характера.

[2] Можно ожидать, что окись кадмия даст заметно основную, весьма неустойчивую на воздухе закись Cd^2O или соответствующую ей соль.

рядах падает, как это ясно из примера Cl, Br, J. Так называемые благородные металлы должны стоять на вышеуказанных местах системы, согласно приведенных соображений, а именно в середине больших периодов, между членами с большим атомным весом, к которым принадлежат элементы высокой легкости восстановления и более слабой реакционной способности.

Из всего вышесказанного вытекает смысл периодического закона. Каждый закон природы получает научное значение только лишь в случае, если он, так сказать, допускает практические следствия, т. е. такие логические выводы, которые объясняют необъясненное и указывают на неизвестные до сих пор явления, и особенно если закон приводит к предсказаниям, которые могут быть проверены опытом. В последнем случае очевидно значение закона и возможно проверить его справедливость, что по крайней мере побуждает к разработке новых областей науки. Поэтому я рассмотрю подробнее следствия из периодического закона и следующие его применения:

Для (составления) системы элементов.

Для определения атомных весов недостаточно исследованных элементов.

Для определения свойств еще неизвестных элементов.

Для исправления величин атомных весов.

Для пополнения наших сведений о формах химических соединений. [1]

Я не намерен ни здесь, ни дальше предлагать гипотез для объяснения сущности периодического закона, [2] так как, во-первых, закон сам по себе прост, во-вторых, это новое явление еще слишком мало разработано в частностях, чтобы можно было высказывать гипотезы, в-третьих и самое важное—то, что периодический закон нельзя привести в согласие с атомным учением, не изменив величины тех атомных весов, которые наиболее точно установлены. Тем не менее, по моему мнению, между рядами элементов и гомологическими рядами существует не близкое, но только отдаленное сходство. К этой мысли приводит меня сравнение физических свойств отдельной группы, о чем скажу подробнее дальше.

2) *Применение периодического закона к систематике элементов*

Система элементов имеет значение не только для педагогики, как средство для более легкого изучения различных систематически расположенных и связанных друг с другом фактов, но и научное, указывающее на новые аналогии и новые пути для изучения элементов.

---

[1] Надеюсь впоследствии, по окончании начатых опытов, опубликовать дополнения к этой статье о приложимости периодического закона:
к правильному представлению о так называемых молекулярных соединениях,
для определения случаев полимерии среди неорганических соединений,
к сравнительному изучению физических свойств простых и сложных тел.
На эти вопросы я указываю в «Основах химии».

[2] Хотя я и знаю, что для полного понимания вещей нужно кроме внешнего наблюдения (и опытов) и законов (или систем) понимать их значение.

Все известные до сих пор системы можно разделить на две по существу различные категории.

К одной категории (*искусственные* системы) принадлежат системы, основанные на немногих признаках элементов, напр., распределение элементов по их сродству, по их электрохимическим свойствам, по их физическим свойствам (с делением на металлы и металлоиды), по их отношению к кислороду или водороду, по их валентности и т. д. Несмотря на очевидные недостатки эти системы заслуживают внимания, так как они имеют некоторую относительную точность и каждая из них была использована для разных сторон разработки химических понятий.

Системы второй категории (*естественные*) распределяют элементы на основе многих различных и притом чисто химических признаков в группы аналогов. Всем известные данные такой системы превосходят соответственные искусственные системы, хотя и сами имеют заметные недочеты:

1) Им не хватает твердых основ для распределения элементов, и потому такие элементы, как Tl или Ag, Hg и многие др. могут быть причислены к разным группам, например, Na и K, Li и Rb и часто также Tl причисляются к щелочным металлам, хотя между K и Na, несмотря на малую разность атомных весов, больше разницы в свойствах, чем между K, Rb, Cs. Так Na и все соединения Na имеют больший удельный вес, чем K и ему соответствующие соединения, хотя атомы натрия легче калиевых.

NaCl и KCl кристаллизуются кубами (хотя KCl часто образует комбинации куба с октаедром), но ни в природе не встречаются, ни искусственно не получены их изоморфные смеси. В стассфуртских залежах кристаллы KCl и NaCl встречаются явно отдельно, хотя и рядом друг с другом.

Соответственно кажется сомнительным положение Mg по отношению к Ca или Pb к Ba, Sr, Ca или Tl по отношению к K, Rb, Cs. В силу этого недостатка твердых принципов при распределении указания, даваемые естественной системой, очень неопределенны.

2) Некоторые элементы остались без аналогов, напр. Au, Al, B, F, Ur и т. д.

3) Не хватает общего выражения для взаимоотношений отдельных групп. Точно так же по внешности их нельзя сопоставить в одно целое, и потому эти системы всегда оставались незаконченными.

В виду того, что для периодического закона независимыми численными данными для распределения элементов являются формулы окислов и атомный вес, то последние определяют группировку действительно очень сходных элементов и одновременно отвечают основам, последовательно приведшим к искусственным системам. Таким образом этот закон позволяет построить без всякого произвола возможно полную систему. Из предыдущего и из последующих соображений ясны преимущества и свойства этой системы. Я хочу шире развить применение этой системы для определения положения некоторых элементов, которые допускали разные толкования, но должен этому предпослать ряд общих замечаний.

Положение элемента R в системе дается рядом и группою, к которым принадлежит элемент R, т. е. соседними элементами X и Y, стоящими в том же ряду, и двумя элементами из той же группы с ближайшим меньшим (R′) и ближайшим большим (R″) атомным весом. Свойства R можно определить из известных свойств X, Y, R′, R″, например, если имеем в системе следующие ряды:

(n — 2)-й ряд X′R′Y′
n-й ряд XRY
(n + 2)-й ряд X″R″Y″ (R″ — R приблизительно = R — R′ = около 45)

Следовательно для определения свойства соответствующих соединений нужно составить пропорции и определить средние величины. Таким образом свойства всех элементов находятся в тесном взаимоотношении. Отношения между R с одной стороны с X и Y, а с другой его же с R′ и R″ я называю *атоманалогией* элемента. Например, As и Br, с одной стороны, а S, Te, с другой — атоманалоги Se, имеющего в среднем атомный вес $78 = \left(\frac{75+80+32+125}{4}\right)$; соответственно этому свойства SeH^2 являются средними между AsH^3 — BrH и SH^2 — TeH^2 и т. д. Только для конечных рядов и конечных групп атоманалогические соотношения не вполне пригодны, хотя и здесь можно определенно наблюдать соотношения, которые в случае надобности можно выразить арифметическими (но не геометрическими) пропорциями: напр. X′ : X = R′ : R = Y′ : Y или X′ : R′ = = X : R = X″ : R″ и т. д. В этих взаимоотношениях, на которые указывает система, основанная на периодическом законе, заключается возможность разъяснения многих сомнительных и как бы изолированных фактов.

Много соображений было высказано о положении бериллия в системе со времени исследований Авдеева. Последний придал окислу формулу магнезии, но, с другой стороны, свойства глицина окиси бериллия) соответствуют глинозему. Периодический закон дает следующие доказательства, подтверждающие формулу BeO. В случае принятия формулы Be^2O^3 атомный вес бериллия был бы $^3/_2 \cdot 9{,}4 = 14{,}1$. Тогда элемент нельзя было бы поместить в систему, потому что его пришлось бы поставить рядом с азотом, он должен был образовывать кислоты и давать высшие окислы Be^2O^5 и BeO^3, к чему он, однако, не способен. Если же принять для окисла формулу BeO, а для металла атомный вес 9,4, то в соответствии с формулою окиси и всех свойств он помещается между Li = 7 и B = 11. Для доказательства достаточно следующих пропорций:

1) Be : Li = B : Be. В действительности основные свойства в BeO выражены гораздо слабее, чем у Li^2O, а у B^2O^3 еще слабее, чем у BeO. Хлористый бериллий более летуч, чем хлористый литий, еще более летуч хлористый бор и т. д.

2) Be : Mg = Li : Na = B : Al. Если окись бериллия менее энергичное основание, чем MgO, то и Li^2O вступает во взаимодействие менее энергично, чем Na^2O, а B^2O^3 — менее энергично, чем Al^2O^3. К тому же окись бериллия растворима в KOH. Вместе с тем не имеет значения

неполный изоморфизм солей BeO и MgO, которые иногда дают заметные различия и по кристаллическим формам, так как такие же соотношения проявляются между солями Li и Na и между соединениями B и Al. Например, фтористый бериллий растворим в воде, фтористый магний нерастворим, подобно тому, как фтористый бор растворим в воде, фтористый алюминий нерастворим.

3) Be : Al = Li : Mg = B : Si. Если несмотря на различие формул окислов окись бериллия в многих отношениях подобна глинозему, то таково же соотношение между Li^2O и MgO или B^2O^3 и SiO^2. Если объем эквивалента $BeO = \frac{25,4}{3,05} = 8,3$ близок к эквивалентному объему глинозема $^1/_3\ Al^2O^3 = {}^1/_3 \frac{102,1}{4,2} = 8,5$, то то же соотношение повторяется у соответствующих соединений Li и $^1/_2$ Mg и у $^1/_3\ B^2O^3$ и $^1/_2\ SiO^2$. Например, объем LiCl = 21, следовательно, $Li^2Cl^2 = 42$, соответственно $MgCl^2 = 44$; объем $BCl^3 = 87$; следовательно $^2/_3\ BCl^3 = 58$ и соответственно $^1/_2\ SiCl^4 = 56$ ($SiCl^4 = 112$); объем $B^2O^3 = 39$, следовательно $^1/_3\ B^2O^3 = 13$, тогда как объемы SiO^2 (аморфного) = 27, и следовательно $^1/_2\ SiO^2 = 13,5$. Ясно, что замечания Розе о близости эквивалентных объемов окиси глициновой земли и глинозема вовсе не доказывают тождества их формул. Если BeO кристаллизуется в формах, характерных для Al^2O^3, то и ZrO^2 кристаллизуется в тех же формах.

Таким образом соответственное положение Be в системе выяснено всесторонне, так что с группою Li, Na, K, Rb, Cs можно сопоставить параллельную во всех отношениях группу Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Точно так же из предыдущего выясняется положение B (в системе) по отношению к C, Si, Al, так как достаточно написать следующие пропорции: B : Al = Be : Mg; B : C = Be : B; B : Si = Be : Al. Можно прибавить еще B : P = C : S; как видно из таблицы, и отсюда ясно, что B дает соединения BCl^3, B^2O^3, BH^3O^3, отвечающие PCl^3, P^2O^3, PO^3H^3 и другим подобным. Эти соотношения отвечают существующим между CO^2, C^2H^2, CH^2O^2 и SO^2, S^2H^2, SH^2O^2.

Из замечательных исследований Роско над *ванадием* следует качественная и во многих случаях количественная (например, для хлорокиси) аналогия этого элемента с фосфором. Положение V в системе можно выразить при помощи следующих пропорций, которые, по моему, не требуют никаких разъяснений: 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 действительными атоманалогами V являются, с одной стороны, Ti и Cr, а с другой — Nb и Ta, с которыми ванадий имеет больше сходства, чем с P, как Cr стоит ближе к Mo и W, чем к S. Соответствующие соединения Ti, Cr и W подобны друг другу по их устойчивости, свойствам и даже по внешнему виду. Так желтый цвет солей хромовой кислоты подобен цвету многих ванадиевокислых солей, а зеленый цвет окисных солей окиси ванадия подобен солям окиси хрома. Распространение V в природе соответствует распределению Ti и Cr. Сходство хлорокисей

$VOCl^3$ и $POCl^3$ соответствует аналогии между CrO^2Cl^2 и SO^2Cl^2, и это соотношение выражается интереснейшим случаем изоморфизма, наблюденного Мариньяком для R^2TiF^6, R^2NbOF^5, $R^2WO^2F^4$. [1]

Относительно места *таллия* в системе были, как известно, высказаны различные соображения после исследований, произведенных главным образом Лами. Согласно периодическому закону этот элемент помещается в одиннадцатом ряду между Au = 197 и Hg = = 200, с одной стороны, а с другой, между Pb = 207 и Bi = 208 и на основании формы высшего окисла Tl^2O^3—в третьей группе соответственно Al = 27 (и In = 113, как увидим в следующей главе). Это место отвечает всем свойствам Tl, хотя на первый взгляд окись таллия имеет мало аналогий с глиноземом, что и возбуждает сомнение в правильности расстановки. Однако достаточно пропорций Tl : Al = Hg : Mg = = Pb : Si, чтобы установить несомненную естественность этого места. Как HgO только в высшем окисле обладает некоторым сходством с MgO, или PbO^2 с SiO^2, так и Tl имеет некоторое сходство с Al в высшем окисле Tl^2O^3; HgO и MgO — основания, отвечающие солям RX^2; Tl^2O^3 и Al^2O^3 — менее энергичные основания, дающие нейтральные и основные соли RX^3; хотя PbO^2 и SiO^2 — слабокислотные окислы. Окись таллия по отношению к солям — более энергичное основание, чем Al^2O^3, точно так же, как HgO вытесняет MgO из солей. Если Tl кроме Tl^2O^3 дает более основную закись Tl^2O, к чему Al не способен, то ртуть кроме HgO дает Hg^2O, а для Mg известна только одна окись MgO, совершенно как Pb в отличие от Si кроме PbO^2 дает сильно основную окись PbO. Высшие окиси HgO, Tl^2O^3, PbO^2, Bi^2O^5 по отношению к низшим формам Hg^2O, Tl^2O, PbO, Bi^2O^3 являются перекисями. Более слабое проявление основных свойств у Bi^2O^3, чем у PbO и Tl^2O, объясняется более кислотными свойствами Bi^2O^5 по сравнению с Tl^2O^3, HgO; если Tl^2O в солях отчасти соответствует X^2O, то между PbO в солях PbX^2 и CaO можно найти некоторое сходство, как между Bi^2O^3 в солях BiX^3 и элементами третьей группы, дающими соли RX^3. Высшие окислы — окрашенные порошки—восстанавливаются до низших окислов и до металлов, а при накаливании выделяют кислород. Ртуть дает прочную хлорную соль $HgCl^2$, соответствующую высшему окислу; хлорный таллий получен, но $TlCl^3$ (или, вероятно, Tl^2Cl^6) при нагревании разлагается с выделением хлора, при чем получается низшая форма соединения TlCl. Отсюда ясно, почему свинец и висмут не дают соединений $PbCl^4$ и $BiCl^5$, но устойчивые тела $PbCl^2$ и $BiCl^3$. $BiCl^3$ легко разлагается водою, $PbCl^2$ — только водяными парами при высокой температуре, TlCl устойчив. Таллий труднее летуч, чем Hg, но легче, чем Bi или Pb. Все эти свойства можно выразить следующими пропорциями: 1) Tl : Hg : Pb = Al : Mg : Si, 2) Tl : K = = Pb : Ca, 3) Tl : Hg = Pb : Tl = Bi : Pb.

Не следует забывать, что эти соотношения не случайны и выражают не только соотношения свойств, но и атомных весов. Например, про-

[1] К этому же ряду можно относить (см. Мариньяк, Bibliothèque univ. de Genève XXIII; Ann. chim. phys. [3] LXIX), хотя и с некоторым сомнением, изоморфные соли $R^2MnO^2F^3$ и $R^2OsO^2F^2$.

порция Tl : Hg : Pb = Al : Mg : Si выражается следующими числами 204 : 200 : 208 = 27 : 24 : 28. Если же вместо геометрической пропорции (знак :) написать арифметическую, то получаем разности 204 — 200 — 207 = 27 — 24 — 28. Однако нужно принять во внимание, что, во-первых, мы не знаем в точности действительной величины атомных весов и, во-вторых, не следует забывать, что нельзя ожидать сколько-нибудь точных соотношений, потому что мы не знаем той настоящей функции, которая выражает зависимость свойств от атомного веса. Кроме того нет сомнения, что кроме этих основных свойств, которые определяют сходство и положение элементов в системе, последние обладают еще и особыми *индивидуальными* свойствами. Вероятно, при более точном изучении вышеуказанных функций можно найти объяснения для до сих пор невыясненных кажущихся неправильностей в изменении атомных весов. Необходимо ожидать и для периодического закона своего рода пертурбаций, которые тем не менее не могут вызвать сомнений в правильности закона. Например, в приведенном примере является пертурбацией переход от HgO к Hg^2O или от Tl^2O^3 в соответственную форму Tl^2O, так как на основании высших окисей нужно ожидать неодинаково построенных закисей. Последние относятся друг к другу как Cu^2O или Ag^2O к K^2O или Na^2O. Закись ртути во многих отношениях подобна окиси серебра, как закись таллия — окиси калия, однако соли HgX и TlX более сходны друг с другом и AgX, чем AgX и KX друг с другом. Эти явления очень сложны, и я их упоминаю только для того, чтобы обратить внимание на дальнейшие задачи, вызываемые приложением периодического закона к системе элементов. Периодический закон, как мне кажется, должен приниматься во внимание при дальнейшей разработке химии, хотя и знаю, что он сам требует дальнейшего развития.

Отмечу еще, что систематическое изложение химических фактов для начинающих во многих отношениях облегчается при применении периодического закона. К этому заключению я пришел во время моих лекций в течение последних двух лет и при составлении моего теперь законченного печатанием курса неорганической химии, основанного на периодическом законе.

3) *Применение периодического закона к определению атомных весов недостаточно исследованных элементов*

Для определения атомного веса элемента, образующего только немного степеней соединения с кислородом и другими элементами или вообще не дающего различных соединений, необходимо кроме обычного эквивалента (по отношению, например, к H) еще и определение физических свойств простого тела (теплоемкость) или его соединений (плотность пара, теплоемкость), или установление случаев его изоморфизма. В виду того, что многие из этих определений практически трудны, а иногда и вовсе нет методов исследования, то атомные веса многих элементов установлены на основании очень ненадежных данных. Например, нередко принимают для сильных оснований при недостатке иных надежных признаков формулу RO (на основании чего

преимущественно эту форму и получили окиси Ce, Yt, Di, La), для более слабых оснований — формулу R^2O^3 (откуда и получилась формула окиси урана), для кислотных окислов — формулы RO^2, R^2O^5, RO^3. Это доказательство признано неправильным с тех пор, как для слабо основной окиси бериллия доказана формула BeO, а для ясно основных окисей Th, Zr — формула RO^2. Достаточно напомнить, что высшие кислородные окислы OsO^4 и RuO^4 обладают лишь очень слабо кислотными свойствами. Нет сомнения, что основные и кислотные свойства окисей определяются не только числом атомов кислорода в окиси, но и свойствами элемента. Доказательства даны в вышеприведенном рассуждении о сущности периодического закона. Напр., следующий за Th элемент (12 ряд) при атомном весе около 235 даже при окисной форме R^2O^5 имеет основные свойства. На том же основании многие формулы окисей редких еще мало исследованных элементов необоснованы, особенно, например, для In, Ur, Ce, La, Di, Yt, Er. У них редко наблюдался изоморфизм, и некоторые одиночные случаи, как, например, изоморфизм окиси циркония и окиси бериллия с глиноземом не могут привести к надежным заключениям. Вообще нужно заметить, что изоморфизм — ненадежная опора для заключения об атомном строении тел, как это ясно из явлений изоморфизма при различном составе (Л о р а н, Д а н а) или из вышеприведенных наблюдений М а р и н ь я к а. Не углубляясь дальше в эту безграничную и еще весьма запутанную область, нужно заметить, что и теплоемкости как простых, так и сложных тел не всегда дают ясные результаты. Таким образом для суждений о величине атомного веса имеются лишь два надежных критерия: определение плотности пара многих соединений данного элемента и далее чисто химический критерий, т. е. следствия из состава различных форм окислов, из найденных аналогий с достаточно исследованными элементами и т. д. Теплоемкость и изоморфизм нужно считать лишь подсобными средствами. Для вышеупомянутых редких земель эти данные почти полностью отсутствуют, так как эти элементы за немногими исключениями дают нелетучие соединения, которые к тому же почти не исследованы, чтобы можно было сделать выводы из аналогических отношений.

На помощь в подобных случаях приходит периодический закон как новая закономерность между химическими свойствами и атомным весом. Если принять этот закон, то легко установить атомный вес элемента на основании известного эквивалента и некоторых уже определенных свойств элемента и его соединений. Если эквивалент E, полученный для высшего окисла элемента (т. е. при составе окиси E^2O и хлористого соединения ECl), умножить на 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, то получаются величины возможных атомных весов. Одно из этих чисел и притом E^n, отвечающее свободному месту в системе и одновременно атоманалогичным отношениям элемента, соответствует действительному атомному весу. На основании всего, что известно до сих пор, на данном месте системы может стоять только один элемент, и вместе с тем атоманалогичные отношения элемента по существу весьма просты.

Допустим, что дан элемент, не имеющий высших окислов и образующий не очень энергичное основание с эквивалентом = 38 (следует помнить, что с этим числом связана некоторая неустранимая ошибка). Спрашивается, какой атомный вес или формула окиси? Примем для окисла формулу R^2O, тогда R = 38, а элемент принадлежит к первой группе, но указанное место уже занято K = 39, а по атоманалогии ему соответствует растворимое и энергичное основание. Примем теперь для окиси формулу RO; тогда атомный вес = 76, что опять-таки не подходит ко второй * группе, так как Zn = 65; Sr = 87; а все места с меньшим атомным весом в этой системе уже заняты. Примем для окиси формулу R^2O^3; тогда атомный вес R = 114, и элемент принадлежит к третьей группе, в которой действительно имеется незанятое место между Cd = 112 и Sn = 118 для элемента с примерным атомным весом около 114. По атоманалогии с Al^2O^3 и Tl^2O^3, а также с CdO и SnO^2 окись элемента должна быть слабо основной. Следовательно, элемент мог бы стоять в третьей группе. Если же принять для окиси формулу RO^2, то атомный вес = 152, но этот элемент нельзя поставить в четвертую группу, так как на незанятом там месте должен стоять элемент с атомным весом 162 и слабо кислотными свойствами (как переход от PbO^2 к SnO^2). Элемент с атомным весом 152 можно было бы поставить еще и в восьмую группу, но он как переходный от Pd к Pt должен был бы иметь столь своеобразные свойства, что при изучении их нельзя было бы не заметить; если данный элемент их не имеет, то ему не соответствуют ни последний атомный вес, ни место в восьмой группе. Если принять для окиси формулу R^2O^5, то R = 190, что не подходит к пятой группе, так как Ta = 182 и Bi = 208 и окислы R^2O^5 обоих имеют кислые свойства.

Нашему элементу еще меньше соответствуют формулы окислов RO^3 и R^2O^7.

Итак единственно возможный для него атомный вес = 114 и формула окиси R^2O^3. Значит, подобный элемент — *индий*. Эквивалент его по Винклеру = 37,8, следовательно атомный вес = 113 (а до сих пор считали, что R = 75 и формула окиси InO), и нужно принимать состав окиси равным In^2O^3. В третьей группе его атоманалоги Al и Tl, как в седьмом ряду Cd и Sn.

Сравним выведенные из атоманалогий вероятные свойства индия с наблюдаемыми в действительности.

Атоманалоги индия, Cd и Sn, легко восстанавливаются (даже цинком из растворов), следовательно, таким же приемом легко получить и индий. В виду того, что Ag (седьмой ряд, первая группа) плавится выше, чем Cd, так же как и Sb по сравнению с Sn, то по атоманалогиям с Ag, Cd, In, Sn, Sb индий должен легче плавиться (он плавится при 176°), чем Cd. Ag, Cd и Sn — белые металлы с сероватым оттенком, следовательно таким же должен быть и In. Cd по удельному весу легче Ag, Sb и немного легче Sn, следовательно, индий должен иметь удельный вес немного ниже, чем средний между Cd и Sn. Так и есть

* [В оригинале очевидная описка: «первой». *В. К.*]

на самом деле. Cd = 8,6; Sn = 7,2, следовательно удельный вес In меньше 7,9, определено же — 7,42. В виду того, что Cd и Sn окисляются при накаливании, но на воздухе не ржавеют, таковыми же должны быть и свойства In, хотя и слабее, чем у Cd и Sn, так как Ag и Sb окисляются еще труднее. Все это соответствует результатам опытов. К тому же заключению приходим при сравнении In с Al и Tl. Например, удельный вес Al = 2,67, Tl = 11,8, средний был бы 7,2.

Перейдем теперь к свойствам окиси и реакциям солей. Индий и его атоманалоги стоят в нечетных рядах, и потому их высшие окислы не могут быть сильными основаниями. Основные свойства In^2O^3 должны быть выражены слабее, чем у CdO и Tl^2O^3, но сильнее, чем у Al^2O^3 и SnO^2. Этот вывод подтверждается следующим. Окислы Al и Sn растворяются в щелочах, образуя определенные соединения, тогда как окиси Cd и Tl в щелочах не растворимы. К тому же и In^2O^3 растворяется в щелочах, но не образует определенных соединений. Окиси Cd, Sn, Al и Tl—очень трудно-плавкие порошки, как и In^2O^3. Гидрат In^2O^3, как и следовало ожидать,—бесцветный студень. Окиси Al^2O^3 и SnO^2 легко осаждаются из растворов их солей углекислым барием, так и In^2O^3. Сероводород осаждает из кислых растворов Cd и Sn, а следовательно и In. Все эти реакции подтверждаются опытом.

Рассмотрим еще некоторые факты, которые или еще не были наблюдены или еще до сих пор недостаточно точно исследованы, но следуют из атоманалогий. Индий должен дать обычным путем летучий индий-этил $InAe^3$, так как существуют $CdAe^2$ и $SnAe^4$. [1] Последний, судя по атоманалогиям, должен кипеть около 150°. В виду того, что два атоманалога индия, Sn и Tl, дают кроме высшего еще по низшему более основному окислу, вероятно и In может давать закись индия InO или In^2O, переходящую на воздухе в окись. Вероятно, хлористый индий $InCl^3$ или In^2Cl^6 не будет выделять хлора при нагревании, так как $SnCl^4$ не обладает этой способностью. В виду того, что сернокислый кадмий с сернокислым калием дает двойную соль формулы $K^2Cd(SO^4)^2$, а алюминий — квасцы $KAl(SO^4)^2$, то и индий несомненно даст соответственную двойную соль, но еще нельзя определить, будет ли она изоморфна с квасцами. [2]

Для проверки вышеприведенного изменения атомного веса и формулы окиси In, я определил его теплоемкость и в соответствии с периодическим законом нашел = 0,055. [3] Немного раньше Бунзен определил теплоемкость In для испытания своего нового изящного калориметрического метода. Оба числа (Бунзен получил 0,057) совпадают,

---

[1] Кадмий-этил мало исследован, а его исследование очень важно; он, как аналог Zn и Hg, должен кипеть при 130°. Исследования индий- и таллий-этилов должны дать указания на весьма мало известный алюминий-этил.

[2] В виду того, что я располагаю лишь незначительным количеством индия, я пока мог сделать лишь предварительный опыт. Кислый раствор сернокислого индия дал с эквивалентным количеством K^2SO^4 при приливании винного спирта и после стояния над серной кислотой шарообразные сростки кристаллов, состоящие из микроскопических кубиков (характерных не только по форме, но и по отсутствию двойного лучепреломления).

[3] Bull. de l'Acad. de Sc. de St.-Pétersbourg 1870, 445.

а следовательно, возможность использовать периодический закон для исправления атомных весов недостаточно исследованных элементов не подлежит никакому сомнению.

Дальше я рассмотрю другие элементы, но предварительно замечу, что в том, что я могу на основании периодического закона указать для всех до сих пор более или менее известных элементов определенное место в системе, я вижу существенное подтверждение правильности закона. Но раньше, чем перейти к другим элементам, отмечу, что индий до известной степени аналог Zn и Cd и сопровождает их в природе и, следовательно, должен стоять рядом с ними в системе и в том же отношении, как например Nb к Ti и Zr.

Состав соединений *урана* подлежит до сих пор многочисленным сомнениям, хотя классические исследования Пелиго разъяснили в основных чертах историю этого элемента. Им была установлена и признавалась до сих пор правильной формула окиси U^2O^3 и атомный вес 120. Но при этих условиях для урана нет места в системе ни по атомному весу (так как в седьмом ряду от Ag = 108 до J = 127 нет свободного места), ни по свойствам. Все свойства противоречат принятию атомного веса, до сих пор считавшегося подходящим. При некотором внешнем сходстве с металлами железной группы (существование UO, U^2O^3, U^3O^4) уран отличается тем, что имеет большой удельный вес (18,4), дает летучее (соединение) UCl^2, окись дает соли состава UOX и не дает солей UX^3, труднее восстанавливается, несмотря на больший атомный вес по сравнению с железом, при чем окись обладает более слабыми основными свойствами. Все эти соображения заставляют подыскать иной атомный вес для урана. Если, как это объяснено в случае индия, исходить из определенного эквивалента (для U = 40, почти полное совпадение с In = 38), находим, что U нужно поставить в шестую группу и, следовательно, придать окиси формулу UO^3 и элементу — атомный вес 240. В таком случае он оказывается в двенадцатом ряду, где уже находится Th. Наибольшее сомнение, появляющееся здесь то, что окись урана — вещество столь богатое кислородом, как мы привыкли наблюдать только для кислотообразующих окислов. К тому же сверх установленных в начале этой главы соображений нужно заметить следующее:

1) Атоманалогами U (из четных рядов) являются: Th = 230 с сильно основным окислом ThO^2 и Cr, Mo, W, дающие окиси формулы RO^3; в этих окисях, как и в других группах (см. главу I), с повышением атомного веса повышается основной характер и убывает кислотный. Например, в CrO^3 кислые свойства сильнее выражены, чем в MoO^3 или в WO^3. Ослабление кислых свойств MoO^3 и WO^3 видно из способности давать различные поликислотные соли, а с фосфорной, кремневой, серной и др. кислотами солеобразные [1] тела.

---

[1] Окись урана относится в некоторой степени к фосфорной кислоте, подобно молибденовой и вольфрамовой кислотам, что следует из сравнительного изучения этих трех окисей и фосфорной кислоты. См. в моих «Основах Химии», II, стр. 281—285.

2) Из растворов солей окиси урана едкие щелочи осаждают не гидраты окисей, но определенные соединения окиси урана со щелочами, почему окись урана иногда называют урановой кислотою. Состав осадка, содержащего щелочь, $R^2U^2O^7$ (U = 240), вполне отвечает двукислотным солям хромовой, молибденовой и вольфрамовой кислот. Щелочные соли окиси урана не отдают щелочи ни при действии воды, ни при действии кислот.

3) Кислый характер окиси урана ясен из того, что она дает соли состава UO^2X^2 (X — кислотный остаток, U = 240). По составу их нужно признать основными солями, хотя они имеют ясно кислые свойства, но одновременно они напоминают хлорангидриды кислот, отвечая, например, WO^2Cl^2, WO^2F^2, MoO^2Cl^2, что следует из разложения водой UO^2Cl^2 и прекрасно кристаллизующейся двойной соли $R^2UO^2Cl^42H^2O$. [1] Упомянутая двойная соль кристаллизуется лишь при избытке HCl, чем соответствует TeK^2Cl^6 и подобным же соединениям кислотных хлорангидридов.

4) Окись урана дает прекрасно кристаллизующиеся двойные соли: напр. $K^4UO^2(CO^3)^3$, $KUO^2(C^2H^3O^2)^3$, $K^2UO^2(SO^4)^22H^2O$ и т. д. При этом соль окиси урана действует как кислотная часть (например, $2K^2CO^3 + UO^2CO^3$).

5) Кислотный характер металлического урана подтверждается летучестью хлорного урана UCl^4 (U = 240) и из того, что последний подобно хлорангидридам кислот, например, $MeCl^4$, $TeCl^4$, $SnCl^4$ и $ThCl^4$, разлагается водою.

Дальнейшим доказательством необходимости и преимущества изменения атомного веса урана можно привести следующее:

Атомный объем $Cr = 7{,}6$; $Mo = 11$; $W = 10$; $U = \frac{240}{18{,}4} = 13$, т. е. он растет при увеличении атомного веса, как в остальных группах. Так атомный объем заметно растет в группе K, Rb, Cs, слабее у Ti, Zr, Th, еще менее у Fe, Ru, Os и т. д. и, наконец, атомные объемы Cl, Br, J — почти равны друг другу.

Для урана можно принять следующие пропорции: U : Th = = Pb : Hg = Te : Sn, так как, хотя эти элементы принадлежат к различным группам, т. е. образуют различные формы окислов, однако хлорные соединения каждой пары одинаковы по составу и свойствам, например, UCl^4 подобен $ThCl^4$, $PbCl^2$ —$HgCl^2$ или $TeCl^4$ — $SnCl^4$.

Соли закиси урана не изоморфны с магнезиальными, как следовало бы ожидать при принятии ныне признаваемого атомного веса U, при котором U был бы аналогичен железу. Это различие ясно из того, что закись урана дает с сернокислым калием двойную соль $K^2U(SO^4)^3H^2O$ (U = 240), в которой на 2K приходится $3SO^4$, а не $2SO^4$, как в солях группы магния.

При прокаливании в водороде хлористый уран (UCl^4) дает тела, содержащие больше половины (первоначального) хлора. Это явление

[1] Вероятно воду, содержащуюся в этих и многих других солях нужно рассматривать как кристаллизационную: $U(OH)^4Cl^2$. 2KCl или $U(OH)^4(Cl^4K)^2$.

объясняется возможностью образования UCl^3 или U^2Cl^6 и непонятно при принимаемом до сих пор атомном весе (120) для U, так как трудно допустить образование U^2Cl^3 из UCl^2.

Реньо определил теплоемкость закиси урана (которую, впрочем, считал металлом) равной 0,062. Если принять для закиси (U = 120) формулу UO, то молекулярная теплоемкость последней $136 \cdot 0{,}062 = 8{,}4$, т. е. меньше, чем у $ZnO = 10{,}1$ и $HgO = 11{,}2$, несмотря на то, что атомный вес урана стоял бы между Hg и Zn. [1] Если же, наоборот, принять удвоенный атомный вес и для закиси формулу UO^2, то молекулярная теплоемкость = 16,9, т. е., как и следовало ожидать, выше чем для $MnO^2 = 13{,}8$ и $SnO^2 = 14{,}0$, но меньше, чем у $PbCl^2 = 18{,}5$. Таким образом определение Реньо говорит скорее за принятие формулы RO^2, чем RO.

Предложенное изменение атомного веса урана заставляет рассматривать природу его соединений с новой точки зрения и требует новых исследований относительно степени сходства с Cr, Mo, [2] W. Особенно важными считаю следующие опыты:

1) Определить теплоемкость металлического урана. Я хотел давно произвести это определение, но не мог вместе с Г. Бауером получить уран в сплавленном виде, так как мы его получали всегда в виде порошка, который однако в силу недостаточной уверенности в его чистоте пришлось признать непригодным для определения.

2) Определить плотность пара летучего хлористого урана.

3) Точнее исследовать отношение к водороду при накаливании.

4) Исследовать соли закиси урана, [3] чтобы установить, не изоморфны ли они соответствующие солям ThO^2, SnO^2, ZrO^2, TeO^2.

5) Сравнить кристаллические формы соответственных соединений UO^3, MoO^3 и WO^3. Особенно интересно более подробное изучение $R^2UO^2F^4$ (Carrington, Bolton), подобное выполненному Мариньяком изучению $R^2WO^2F^4$.

6) Можно предвидеть существование растворимой (мета-) окиси урана соответственно видоизменениям молибденовой и вольфрамовой кислот.

7) Очень интересно сравнительно изучить физические свойства соответственных соединений Cr, Mo, W, U в виду большого сходства состава и цвета соответственных соединений Cr и U. [4]

---

[1] Для сравнения см. мои замечания о теплоемкостях в «Основах химии» II, гл. 3, как и статьи в Журнале Русского Химического Общества 1870 (Извлечение в Zeitschr. für Chemie 1870, 200).

[2] Хотя здесь, как и в других местах, я указываю на опыты, которые, по моему мнению, важно было бы предпринять на основании периодического закона, однако я вовсе не стремлюсь обеспечить за собою приоритет их выполнения.

[3] Соли закиси урана имеют особый, довольно ясно выраженный спектр поглощения, допускающий открытие малых количеств урана, что и может быть использовано как руководящий признак при работах с закисью урана, как это показали мои первые исследования этого вещества.

[4] Это обстоятельство и еще некоторые (сходство Pt и Pd, Nb и Ta и т. п.) наталкивают на мысль, что кроме малых и больших периодов имеются четверные, состоящие из двух больших периодов. Если так, то в действительности элементы шестой группы из восьмого ряда должны стоять между Cr и U; это позволяет объяснить некоторые различия между MoO^3 и CrO^3, как и сходство первого с WO^3.

Изменение атомного веса урана повысило интерес к дальнейшему его изучению, так как в этом случае атом урана был бы самым тяжелым из известных элементов. Поэтому для сравнения сопоставляю формулы некоторых соединений урана при принятии нынешнего и удвоенного атомного веса:

	U = 120	U = 240
Соединения недокиси	U^2Cl^3, U^4O	$UCl^3(U^2Cl^6?)$, U^8O^8
Соединения закиси	UCl^2, UO	UCl^4, UO^2
	$USO^4 2H^2O$	$U(SO^4)^2 4H^2O$
	$K_2U^2(SO^4)^3H^2O$	$K^2U(SO^4)^2H^2O$
Зеленая окись	$U^3O^4 = UOU^2O^3$ аналогично: $FeOF^2O^3$	$U^3O^8 = UO^2 2UO^3$ аналогично голубой окиси молибдена $MO^2 2MO^3$
Соединения окиси	U^2O^3, UOCl	UO^3, UO^2Cl^2
	$UO(NO^3)3H^2O$	$UO^2(NO^3)^2 6H^2O$
	$2UONO^3 3H^2O$	$UO^2(NO^3)^2 3H^2O$
	$U^2O^2(NH^4)^4(CO^3)^3$	$UO^2(NH^4)^4(CO^3)^3$
	$UO(C^2H^3O^3)H^2O$	$UO^2(C^2H^3O^2)^2 H^2O$
	$U^2O^2(C^2O^4)3H^2O$	$UO^2(C^2O^4)3H^2O$
		и т. д.

Три элемента, находимые в церите, *церий*, лантан и дидимий, имеют близкие эквиваленты (около 45) [1] и свойства, поэтому очень трудно установить их атомный вес. Невольно приходит на ум, что их нужно рассматривать как аналоги железной группы, тем более, что один только церий обладает свойствами, подобными марганцу, но такую аналогию можно допустить лишь при поверхностном знакомстве с церитановыми металлами. Если принять для обычного окисла формулу RO, то атомные веса приблизительно = 92, что не подходит к восьмой группе. Они не могут стоять в восьмой группе, даже если их окислам придать формулу R^2O^3 (т. е. атомный вес примерно = 138), и не только в виду того, что элементы VIII группы 8 ряда должны иметь вес, средний между Pd и Pt (приблизительно $150 = \frac{105 \times 195}{2}$), но главным образом потому, что известные свойства этих элементов не отвечают свойствам отсутствующих членов VIII группы. Так церитановые металлы трудно восстанавливаются, дают мало окисных форм, обычные окислы имеют сильно основные свойства, не дают, сколько известно, характерных аммиачных и цианистых соединений, как металлы VIII группы, т. е. не являются атоманалогами последних. Вот еще одно доказательство. Уд. вес церия по Велеру = 5,5. Если считать что обычная закись CeO, то Ce = 92, атомный объем = 17; если же принять для закиси формулу Ce^2O^3, то Ce = 138 и атомный объем = 25.

[1] По определениям Херингера, Мариньяка, Германа, Бунзена и Раммельсберга эквивалент Ce = 46, по Вольфу = 45,66. Для лантана Раммельсберг дал число 44,4, Цшише 45,1, Гольцман 46,3, Чуднович 46,8, Мариньяк от 46 до 47, Эрк 45,1. Для дидима Цшише от 46,6 до 48,1, Герман 46,7, Мариньяк 48, Эрк от 47,4 до 47,8.

Но оба не подходят для элементов VIII группы, имеющих гораздо меньший атомный объем. Если принять для обычной окиси церитового металла формулу RO, то ее нельзя поставить ни во вторую, ни в третью группу и остается только по примеру определения атомного веса In испытать приложимость иных формул окисей. Для этого рассмотрим сначала отдельно церий, а затем лантан и дидим вместе, так как Ce лучше изучен, чем его спутники, и дает по крайней мере две основных степени окисления. Это значительно облегчает установление атомного веса.

Если признаем, как общепринято, что атомный вес церия = 92, то низшую, обычную, явно основную окись или закись придется выразить через CeO, тогда высшая окись, образующая с кислотами соли, будет $Ce^3O^4 = CeOCe^2O^3$. Если принять такое строение для высшего окисла, то тем самым признаем существование окисла с формулой Ce^2O^3, [1] хотя его никогда не получали и никаких самостоятельных солей его не известно. Раммельсберг, Герман, Гольцман, Шиндлер и др. кроме простых солей окисла Ce^2X^6 [напр., желтой соли $Ce^3(SO^4)^48H^2O$] получили еще и другие соли с разными количествами закиси. Их состав можно выразить формулой Ce^3X^8, $nCeX^2$, но не известно солей с бо́льшим содержанием кислотных остатков, чем соответственно формуле Ce^3X^8. Таким образом, можно признать лишь две самостоятельные степени окисления Ce, CeO и Ce^3O^4 (Ce = = 92). Содержание кислорода в них находится в отношении 3 : 4, поэтому я и признаю более естественным придать первой окиси формулу Ce^2O^3 и второй Ce^2O^4 или CeO^2. [2] В таком случае атомный вес Ce = = 138 (3 · 46) и он стоит в IV группе системы, что отвечает формуле высшего окисла. Элемент окажется в восьмом ряду и имеет атоманалогами из четвертой группы Ti, Zr и Th, а из восьмого ряда Cs = 135 и Ba = 137. [3] Переход CeO^2 в Ce^2O^3 соответствует переходам TiO^2 в Ti^2O^3 и еще лучше — PbO^2 в Pb^2O^3 и PbO. [4]

Способность высшего цериевого окисла проявлять перекисные свойства соответствует особенностям PbO^2, Tl^2O^3, TeO^3. Слабо основные свойства CeO^2 объясняются тем, что он стоит в четвертой группе после TiO^2 с очень слабо выраженными основными свойствами и после ZrO^2

---

[1] Попп и Герман опубликовали сведения об окислах Ce^3O^5 и CeO^5, но эти данные не подтверждены другими химиками и отрицаются Эркомом.

[2] Но до сих пор я считаю невозможным допустить CeO^3 и CeO^4, следовательно, Ce = 276.

[3] Можно ожидать, что атомный вес Ce при дальнейших определениях будет найден выше, потому что сейчас он слишком близок к Ba, так как проще предполагать ошибку в числе, найденном для Ce, чем в точно определенном весе Ba. Небольшие примеси Di и La и трудности анализа, отмеченные Мариньяком, а также трудность получить закись церия свободной от примесей окиси, позволяют считать правильным требуемое на основании периодического закона небольшое повышение атомного веса, вот почему в таблицах я для Ce пока привожу число 140.

[4] Следует ожидать, что обычные окислы Zr и Th (подобно La) могут переходить в низшие основные закиси Th^2O^3 и Zr^2O^3. По отношению к последнему я хочу сделать соответствующие опыты, так как в последнее время получил значительное количество циркона из Ильменских гор (Сибирь).

с более ясно выраженным основным характером. В ThO^2, следующем за CeO^2, эти свойства выражены еще резче, как это следует из высшего атомного веса по отношению к Ce. Сильно щелочные свойства Ce^2O^3 понятны из того, что PbO^2, Tl^2O^3, TiO^2 и CuO при восстановлении дают сильно основные тела. Основные свойства окиси церия вытекают из положения в системе, потому что церий стоит в четном ряду и следует за сильно основными Ba и Cs. Атоманалогии Ce с Ti, Zr, Th отвечает их совместное нахождение во многих, хотя и редких, минералах.

Для дальнейшего доказательства, что предложенное для церия место в системе действительно соответствует его свойствам, я хочу провести сравнение известных удельных весов и объемов элемента и окиси. Если исходить в четном ряду от первой группы, то замечаем повышение удельного веса, напр. уд. вес Rb = 1,5; Sr = 2,5; Zr = = 4,2. Уд. вес Cs неизвестен, но по соображениям, которые приведу дальше, он должен быть близким к 2,5; уд. вес Ba = 3,6; Ce = 5,5. Объем Ti = 9,3; Zr = 22; Ce = 25; Th = 30. Следовательно объем, как во всех остальных группах, повышается с возрастанием атомного веса. Объем $TiO^2 = 20$; $ZrO^2 = 22$; $CeO^2 = 24$; $ThO^2 = 29$, т. е. в этом ряду объем высшего окисла закономерно, хотя и на малые величины, возрастает при возрастании атомного веса, как и в параллельном ряду $SiO^2 = 22$; $SnO^2 = 22$; $PbO^2 = 26$.

Если новое положение церия в системе отвечает его химическим и физическим свойствам, то все-таки два обстоятельства требуют дальнейшего подтверждения справедливости вышесказанного предположения об изменении атомного веса Ce. Во-первых, CeO^2 легко восстанавливается в Ce^2O^3, что, насколько известно, не свойственно высшему атоманалогу Ce, т. е. Th,[1] хотя из предыдущего (глава I) следует, что высшие члены групп должны легче всего восстанавливаться. Во-вторых, элементы, имеющие эквивалент Ce (в закиси 46, в окиси 34,5) или с близким эквивалентом (например, La и Di в закисной форме и Yt как окись), могут быть еще иначе поставлены в систему. Поэтому считаю необходимым точное изучение соединений церия, чтобы убедиться в правильности измененного атомного веса. До сих пор я сделал только определение теплоемкости металлического церия [2] (полученного от Шухарта в Герлице).

Полученное для отборного, полусплавленного и высушенного в водороде куска металла число 0,050, показывает, что теплоемкость церия ниже, чем олова, и равна одновременно определенной теплоемкости металлического бария (тоже от Шухарта). Полученная величина лучше согласуется с измененным, чем с прежним атомным весом, так как 0,05 · 138 = 6,9, тогда как 0,05 · 96 = 4,8. Но все-

---

[1] Нет основания думать, что это обстоятельство, если оно ясно проявляется в Th, могло быть не замечено при исследовании, так как Th был исследован Берцелиусом, Хидениусом и Деляфонтеном, и их данные совпадают. Правда, этот элемент трудно доступен в силу его редкости.

[2] Bull. de l'Acad. de Sc. de St.-Pétersb. 1870, 445.

таки следует повторить это определение, что и надеюсь сделать со временем.

Относительно *дидимия* и *лантана* нужно сказать, что только первый, кроме обычной окиси, дает шоколадно-коричневую перекись, разлагающуюся при накаливании, не имеющую определенной формулы и не дающую солей. Поэтому об их атомном весе можно судить только на основании обычных солей окиси, с весьма близкими друг к другу эквивалентами (около 46). Однако, точность этой цифры подлежит сомнению, особенно для дидимия, так как нет никаких признаков для определения наличия примесей La, Yt и вероятно Th и Er к солям дидимия. На основании близких эквивалентов (около 46) их можно поставить в трех местах системы. Во-первых, в III группе, 8 ряду между Ba=137 и Ce=140? В таком случае эквивалент вычисляется $44{,}5 = \frac{138}{3}$, что и отвечает опыту. Признать возможность ошибки в определениях тем легче, что чистота препаратов гарантировалась лишь повторной перекристаллизацией, что, как известно, не всегда допускает удаление изоморфных примесей. Место в группе III, ряду 8 отвечает и атоманалогиям с Cs, Ba — Ce элементу, который дает определенное основание и трудно летучее хлористое соединение. Этими свойствами действительно обладают La и Di. Второе место, которое требует те же свойства у окиси, это группа III, ряд 10, перед Ta = 182 в атоманалогии с Ce = 140? и Th = 231. Такой элемент должен иметь атомный вес приблизительно 180 и эквивалент = 45, соответствующий окислу RO^2, что опять-таки приблизительно отвечает эквиваленту La и Di (особенно La). Третье свободное место—группа V, ряд 12, между Th = = 231 и U = 240, для элемента, дающего R^2O^5, имеющего атомный вес приблизительно 235, отсюда эквивалент приблизительно 49. Но на это место нельзя поставить ни один из указанных металлов, так как эквивалент слишком велик, а соответственная окись должна иметь относительно слабые основные свойства, слабее выраженные, чем у ThO^2, но сильнее, чем у UO^3, тогда как окиси La и Di имеют заметно выраженные основные свойства и даже после прокаливания растворяются в слабых кислотах. Относящиеся сюда окиси и металлы в соответствии с атоманалогами должны иметь высокий удельный вес, тогда как удельный вес окисей La и Di около 6,5. Поэтому считаю, что La и Di должны занять оба первые из упомянутых мест, т. е. окись первого элемента обладает составом R^2O^3 и отвечает низшей степени окисления церия, а окись второго RO^2 и отвечает высшему окислу церия. На различие состава окисей La и Di указывают следующие данные. Мариньяк, по его личному сообщению, никогда не наблюдал изоморфизма соответственных солей La и Di, Ватте получал из одного и того же раствора соответственные по составу кристаллы сернокислых La и Di рядом друг с другом. Мариньяк определил для сернокислых солей различный состав. Если принять формулу RO для обеих окисей, то сернокислый дидимий $3DiSO^4 8H^2O$, а сернокислый лантан $LaSO^4 3H^2O$. Из этого следует, что формула R^2O^3 более соответствует солям дидимия, чем лантана, так как в данном случае необычайная

формула сернокислого дидимия превращается в $Di^2(SO^4)^38H^2O$. Вместе с тем, если окись лантана выразить через LaO^2, то состав сернокислого лантана $La(SO^4)^26H^2O$. Далее, если принять во внимание, что в природе окислы различного состава, например Nb^2O^5 и TiO^2 (Мариньяк, Герман), WO^3 и Nb^2O^5 (Вёлер), V^2O^5 и CrO^3 встречаются вместе, то и обычное совместное нахождение Ce^2O^3, Di^2O^3 и LaO^2 — не исключительный случай, который может быть сопоставлен с совместным нахождением ZnO, CdO и In^2O^3. Поэтому можно принять, что атомный вес Di = 138, что металл стоит в III группе, дает окись Di^2O^3, что соответственно атомный вес стоящего в четвертой группе La = 180[1] в соответствии с формулой окисла LaO^2. Однако, только после дальнейших исследований можно быть окончательно уверенным в сделанном предположении, так как пока известно немного фактов, и все они получены в предположении формулы RO для окисп. Вот почему после предложенных изменений формулы окисей исследование соединений этого металла приобретает новый интерес.

Для доказательства приложимости предлагаемых мною изменений атомного веса привожу составы некоторых дидимиевых солей из работы Мариньяка, так как при новом атомном весе они делаются более вероятными.

	Обычный атомный вес	Измененный атомный вес
Окись	DiO	Di^2O^3
Гидрат	$Di(OH)^2$	$Di(OH)^3$
Сульфоокись	DiS2DiO	Di^2O^2S
Хлористая соль	$DiCl^24H^2O$	$DiCl^36H^2O(Di^2Cl^6?)$
Хлорокись	$DiCl^22DiO3H^2O$	$Di^2O^2Cl^23H^2O$
Фосфорнокислая соль	$Di^2(PO^4)^22H^2O$	$DiPO^4H^2O$
Сернокислая соль	$3DiSO^48H^2O$	$Di^2(SO^4)^38H^2O$
Сернокислая соль	$DiSO^42H^2O$	$Di^2(SO^4)^36H^2O$
Основная соль	$DiSO^42DiO$	$Di^2O^2(SO^4)$
Двойные соли	$3(DiSO^4)Am^2SO^48H^2O$	$DiAm(SO^4)^24H^2O$
	$3(DiSO^4)Na^2SO^4$	$DiNa(SO^4)^2$
	$3(DiSO^4)K^2SO^42H^2O$	$DiK(SO^4)^2H^2O$

Состав трех последних солей подобен квасцам, кроме меньшего содержания воды. Сходство окиси дидимия с глиноземом в том, что она осаждается из растворов на холоду, хотя и медленно, углекислым барием. В последнем вертикальном столбце особенно ясна аналогия Di^2O^3 (измененная формула) с Al^2O^3. Более энергичные основные свойства первой по сравнению с глиноземом объясняются, согласно смыслу периодического закона, тем, что дидимий принадлежит к четному и высшему ряду, алюминий же стоит в нечетном низшем ряду.

Насколько известно, состав солей LaO^2 проще, чем солей дидимия, и отвечает предложенному изменению атомного веса. Напр., $LaCl^4$

[1] Сейчас можно получать лантан, свободный от дидимия, используя для этого как указатель спектр поглощения дидимиевых солей, на что впервые обратил внимание Гладстон. Числа Цшише (45,09), Раммельсберга (44,38) и Эрка (45,1) близко отвечают La, потому что из последних получается La = 180,36; 177,52 и 180,4.

или (La^2Cl^6, так как он нелетуч?) отвечает хлорокись $La^2O^3Cl^2$. Если бы формулы CeO^2 и LaO^2 были верны, то соли их оказались бы по всей вероятности изоморфными и подобными солям Th и Zr. Особенно интересно исследовать двойные соли ZrO^2, CeO^2, LaO^2 и ThO^2, так как последние часто хорошо кристаллизованы. Если предложенные формулы правильны, то нужно ожидать образования столь же характерных солей, как квасцы. Исследования в этом направлении мною уже предприняты.

Остается сказать еще о возможном изменении атомных весов *иттрия* и *эрбия* (вероятно и тербия, если последний является самостоятельным элементом), однако история этих весьма интересных элементов еще темна в виду известных противоречий между Мозандером и Деляфонтеном, с одной стороны, и Бунзеном и Баром, с другой, и потому необходимы новые исследования. Если придерживаться данных последних двух исследователей, а именно, принять эквивалент Yt = 30,85 (по Берцелиусу = 32,1 и 35,0, по Поппу = 34, по Деляфонтену = 32) и Er = 56,3,[1] но допустить, что в силу недостаточности исследований в этих цифрах возможны ошибки, то последний элемент можно поставить в III группу с высшей формулой окиси R^2O^3, а иттрий в 6 ряд, непосредственно после Rb = 85 и Sr = 87 с атомным весом 88, следовательно перед Zr = = 90, Nb = 94, и тогда эквивалент $Yt = 29{,}3 = \frac{88}{3}$. В виду сильного сомнения в том, что отделение Yt от Ce, La, Di?, Er? (а также, вероятно, Tb и Th) до настоящего времени удалось вполне, то можно считать, что определение Бунзена и Бара достаточно точно совпадает с теоретическим числом. Такое положение Yt соответствует, как это следует из применения периодического закона к предыдущим элементам, ясно основным свойствам окиси, нелетучести $YtCl^3$, составу сернокислой соли $Yt^2(SO^4)^38H^2O$, подобно соли дидимия, аналогичного Yt, нерастворимости фтористых соединений и т. д. Эрбий, по Бунзену и Бару, если их наблюдения близки к истине, вероятно, принадлежит к III группе 10 ряда и стоит перед La = 180; Ta = 182; W = 184 и должен иметь атомный вес 178; его окись R^2O^3 и эквивалент 59,3. То, что число Бунзена (56,3) ниже, объясняется примесями Yt. Для полного установления правильности этих изменений в атомных весах Yt и Er не хватает даже тех немногих фактов, которые известны для церитовых металлов: так не определены удельные веса окисей,[2] отношение к восстановительным и окислительным влияниям, состав и формула двойных солей. Поэтому именно для них, более чем в каком-либо ином месте системы элементов, нужны новые исследования, для которых путеводную нить дает периодический закон.

---

[1] Эрбий, по Деляфонтену, имеет несколько меньший эквивалент, чем 39,68, по Бунзену же — Деляфонтен работал со смесью.

[2] Величина 4,84, данная Экербергом для окиси церия, относится, вероятно, к загрязненной соли, однако соответствует периодическому закону, так как объемы Sr^2O^2 = 49; Yt^2O^3 = 47 и Zr^2O^4 = 45.

Чтобы дать пример приема, который нужно применять при исследовании элементов на основании периодического закона, я намерен перейти к определению свойств ныне еще неизвестных элементов. До периодического закона не было никакой возможности предсказывать свойства неизвестных элементов и нельзя было высказываться относительно прорывов в рядах элементов. Открытие новых элементов было только результатом наблюдения и следствием или случая, или особой наблюдательности исследователя. Не было особого теоретического интереса в их открытии. Вот почему немногие химики занимались столь важным отделом химии, как изучение элементов. Периодический закон проложил новый путь в этом направлении.

4) *О применении периодического закона для определения свойств еще неоткрытых элементов*

Уже из предыдущего ясно, что периодический закон дает возможность определять неизвестные свойства таких элементов, атоманалоги которых известны. Затем из таблиц (I и II), которые выражают периодические соотношения элементов, видно, что сейчас нехватает многих элементов, которых можно ждать в рядах. Поэтому теперь я опишу свойства некоторых ожидаемых элементов, чтобы использовать новое, вполне очевидное, хотя и возможное лишь в будущем доказательство правильности предлагаемого периодического закона. Одновременно дается возможность открытия неизвестного элемента за счет заранее известных свойств, так как можно предсказать реакции его соединений.

Чтобы не вводить в науку новых названий для неизвестных элементов, я буду их называть по ближайшему низшему аналогу из четного или нечетного ряда той же группы, но прибавлять к его названию санскритское название числа (эка, дви, три, щатур и т. д.). Так неизвестные элементы первой группы получат названия: экацезий Ec = = 175, двицезий Dc = 220 и т. д. Если бы, например, не был известен ниобий, то его можно было бы назвать экаванадием. В этих названиях ясно передаются аналогии; однако для элементов четвертого ряда этого преимущества нет, потому что их нужно назвать по элементам второго ряда. Второй же типический ряд, как видно из I главы, не вполне атоманалогичен четвертому. Тем не менее там нехватает только **одного** неизвестного элемента третьей группы — экабора, Eb. В виду того, что последний следует за K = 39, Ca = 40 и стоит перед Ti = = 48, V = 51, то его атомный вес должен быть приблизительно 44. Окись должна иметь состав Eb^2O^3, но не должна иметь резко выраженных свойств; она должна во всех отношениях быть переходной между CaO и TiO^2. В солях окиси EbX^3 эквивалент металла 15 = $\frac{44}{3}$, т. е. отличен от эквивалента до сих пор известных оснований и должен быть средним между Mg = 12 и Ca = 20. К той же группе принадлежат, как видно из предыдущей главы, Yt = 88?; Di = 138?; Er = = 178?, но положение последнего еще неясно, а сами элементы мало исследованы, поэтому свойства Eb можно определить лишь из атом-

аналогии Ca и Ti из четвертого ряда. Следовательно, случай для этого элемента сложнее, чем для других неизвестных элементов. Принимая во внимание, что Ca и Ti дают только одну устойчивую на воздухе степень окисления, надо считать, что и Eb образует одну устойчивую основную окись Eb^2O^3. По своим свойствам эта окись должна относиться к Al^2O^3 так же, как CaO к MgO или TiO^2 к SiO^2; следовательно, она должна быть более сильным основанием, чем глинозем, и равным образом давать не только соединения, совпадающие с ним по формам, но во многих случаях и по свойстзам. Напр., сернокислая соль $Eb^2(SO^4)^3$ будет не столь легко растворимой, как $Al^2(SO^4)^3$, потому что сернокислый кальций труднее растворим, чем сернокислый магний. В виду того, что (окись) Ca более слабое основание, чем (окись) Na, а TiO^2 слабее как основание, чем Al^2O^3, то и Eb^2O^3 слабее как основание, чем MgO. Поэтому во многих отношениях Eb^2O^3 должно стоять посредине между Al^2O^3 и MgO. Этим объясняются многие реакции. Двибор или иттрий дает во многих отношениях более энергичный основной окисел, так же как Sr дает более резко выраженное основание, чем Ca. Однако во всяком случае между эка- и двибором (иттрием?) окажется много сходства, как между Ca и Sr, Ti и Zr оно существует.

Если же иттрий действительно двибор и должен сопровождаться экабором, то отделение экабора от иттрия трудно. Так оно будет осуществимо лишь на основании менее заметных различий, напр., малых различий в растворимости различных солей или различной энергичности основных окислов и т. п. Окись экабора естественно не будет растворяться в щелочах и сомнительно, чтобы она могла выделять аммиак из нашатыря. Углекислая соль будет нерастворимой в воде и будет осаждаться как основная соль, как это можно заключить из примеров солей MgO и Al^2O^3. Соли окажутся бесцветными и будут давать с KHO, K^2CO^3, HNa^2PO^4 и т. д. студнеобразные осадки. Сернокислый калий даст с $Eb^2(SO^4)^3$ двойную соль, подобную квасцам, которая едва ли окажется изоморфной с последними. Немногие и притом только некоторые двойные соли экабора будут хорошо кристаллизоваться. Степень летучести $EbCl^3$ будет зависеть от молекулярной формулы последнего, так как $EbCl^3$ будет летучим, но Eb^2Cl^6 и высшие молекулы окажутся нелетучими. Вероятно хлористый экабор будет менее летуч, чем хлористый алюминий, так как $TiCl^4$ кипит выше $SiCl^4$, а $CaCl^2$ труднее летуч, чем $MgCl^2$. Однако, можно предполагать, что соли экабора будут достаточно летучи, чтобы их можно было открыть спектральным анализом. Хлористый экабор естественно окажется твердым телом, безводное соединение будет легче разлагаться водою с выделением HCl, чем $MgCl^2$. В виду того, что объем $CaCl^2$ = = 49 и $TiCl^4$ = 109, объем $EbCl^3$ около 78, а его плотность около 2,0.

Окись экабора окажется сама по себе неплавящимся порошком, который после прокаливания будет с трудом растворяться в кислотах; воде он будет придавать щелочную реакцию, но не будет насыщать до исчезновения реакции на лакмус такие кислоты как HCl, H^2SO^4, HNO^3. Уд. вес окиси будет приблизительно 3,5, объем приблизительно

39, так как объем $K^2O = 35$; $Cu^2O^2 = 36$, а $Ti^2O^4 = 40$; $Cr^2O^6 = 72$.[1] Как простое тело экабор окажется легким, нелетучим, трудноплавким металлом, который будет разлагать воду только при нагревании и неполно, а в кислотах будет растворяться с выделением водорода. Удельный вес его примерно 3,0 (но, вероятно, выше), так как объем должен быть около 15; так как объемы металлов в четных рядах, начиная от первой группы, все время падают, напр.: объемы K = 50, Ca = 25, Ti и V около 9, Cr, Mn, Fe около 7.

Гораздо более определенными признаками должны обладать недостающие в пятом ряду два элемента (из третьей и четвертой группы). Они находятся в этом ряду между Zn = 65 и As = 75 и являются атоманалогами Al и Si. Поэтому мы их назовем *экаалюминием* и *экасилицием*. В виду принадлежности к нечетному ряду они будут давать летучие металлоорганические и хлористые (безводные) соединения, но будут обладать более кислотными свойствами, чем их аналоги из четвертого ряда Eb и Ti. Металлы легко будет получить при восстановлении углем или натрием. Их сернистые соединения будут нерастворимы в воде, El^2S^3 будет осаждаться сернистым аммонием, тогда как EsS^2, вероятно, будет в нем растворим. Атомный вес экаалюминия будет приблизительно Fl = 68, а экасилиция Es = 72. Удельные веса приблизительно El = 6,0; Es = 5,5 или объемы приблизительно El = 11,5, Es = 13, тогда как объемы Zn = 9; As = 14; Se = 18. Те же числа получим, если для El сравнить объемы Al, In, Tl и для Es объемы Si, Sn и Pb, так как они являются атоманалогами El и Es. Так объем Si = 11, Sn = 16, следовательно Es = 13. В виду того, что в данном случае атоманалоги имеются по всем направлениям, возможно определить свойства точнее, чем для Eb. Эти определения следуют из таких атоманалогий: экаалюминий с окисью El^2O^3 стоит посредине между Zn и Es, с одной стороны, Al и In — с другой; экасилиций с окисью EsO^2 между El и As, с одной стороны, и Si и Sn, с другой. В виду того, что все эти соотношения указывают на необходимость сходства El и Eb, а также между Es и Ti, то, чтобы более кратко дать ясное представление о свойствах этого элемента, сравню только Es с Ti.

Экасилиций должен получаться при действии Na на EsO^2 или EsK^2F^6, он с трудом будет разлагать водяные пары, слабо действовать на кислоты, легче на щелочи. Он будет трудноплавким темносерым металлом, переходящим при накаливании в порошкообразную трудноплавкую окись EsO^2. Удельный вес окиси будет близким к 4,7[2] соответственно объему, который, судя по объемам SiO^2 и SnO^2, будет приблизительно = 22. С внешней стороны равно как по кристаллическим формам, так и по свойствам и реакциям окажется вероятно близким к TiO^2. Кислые свойства как в TiO^2, так и в SnO^2, хотя и слабо,

---

[1] Окись двибора (может быть, иттрий), на основании подобных же соображений, должна иметь приближенный уд. вес = 4,8 (см. предыдущее примечание).

[2] Здесь везде у Д. И. Менделеева Ea вместо El (экаалюминий). *В. К.*

* Кокшаров описал под названием ильменорутила тело, похожее на рутил, однако с удельным весом 4,8 (обычный рутил имеет плотность = 4,2); плотность отвечает плотности экасилиция.

но заметно выражены, а потому и EsO^2 будет иметь тот же характер и окажется более определенною кислотою, чем TiO^2. В этом и подобных случаях помогает следующая пропорция: Es : Ti = Zn : Ca = = As : V, по которой основные свойства в EsO^2 должны быть еще слабее выражены, чем в TiO^2 или SnO^2, но заметнее, чем в SiO^2. Поэтому можно ожидать, что гидрат EsO^2 будет растворим в кислотах, хотя такой раствор должен легко разлагаться с выделением нерастворимого метагидрата. Ясно, что таковы же свойства и TiO^2, однако EsO^2 должен легче выделяться из кислых растворов, чем TiO^2, а из щелочных труднее. Нет никакого сомнения, что Es даст ряд фтористых двойных солей K^2EsF^6, изоморфных с соответственными солями Si, Ti, Zr и Sn. Его калийная двойная соль будет лучше растворимой, чем соответственная соль Si. Естественно, что в соответствии с TiF^4, ZrF^4, SnF^4 фтористый экасилиций не будет газом, что как и у остальных упомянутых фтористых солей вероятно будет обусловлено полимерными переходами. Состав и величина молекул фтористого кремния, вероятно SiF^4, а фтористого титана, вероятно Ti^2F^8. Хлористый экасилиций $EsCl^4$ будет летучей жидкостью, кипящей около 100° (вероятно, немного ниже), так как $SiCl^4$ кипит при 57°, а $SnCl^4$ при 115°. Это свойство можно использовать для отделения экасилиция от титана, так как $TiCl^4$ кипит при 136°. По остальным свойствам $EsCl^4$ и $TiCl^4$ должны совпадать, т. е. соединения должны иметь характер хлорангидридов. Плотность $EsCl^4$ будет около 1,9 (при 0°), объем 113, потому что объем $SiCl^4$ = 112 и $SnCl^4$ = 115 (уд. вес $TiCl^4$ = 1,76). Резкое различие между Es и Ti в том, что Es как Si и Sn даст летучие металлоорганические соединения, напр., $EsAe^4$, в то время как Ti, принадлежащий к четному ряду системы, не дает таких соединений. Судя по свойствам Sn и Si, $EsAe^4$ будет кипеть при 160° и иметь плотность приблизительно 0,96. Это свойство можно использовать для отделения Es от Ti, Zr, Nb, если бы он оказался спутником последних. По моему мнению нужно искать Es и некоторые другие еще не открытые элементы в тех многочисленных и однако еще не исследованных, сложных по составу минералах, которые содержат Ti, Zr и Nb. Близкое совпадение свойств Es и Ti позволяет предположить, что Es будет замечен в веществах, содержащих титан, если только в них содержится. На эту мысль наводят различные данные для эквивалента титана. Розе,[1] Пьерр[2] и Демоли[3] для определения атомного веса Ti разлагали $TiCl^4$ водою и определяли Cl, при чем принимали Ag = = 108, а Cl = 35.5 и получили:

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

Столь неудовлетворительное совпадение трудно приписать различию и ошибкам в методах определения различных исследователей; вернее считать, что в $TiCl^4$ содержались небольшие примеси. В то же время,

[1] Pogg. Ann. XV, 145.
[2] Ann. Chim. Phys. (3) XX, 257 (1847).
[3] Ann. Chim. Phys. (3) XXII, 213 (1849).

согласно периодическому закону, надо принять, что числа Пьерра и Демоли выше действительных. Так атомный вес титана должен быть только немного выше, чем Ca = 40, и меньше, чем V = = 51 и Cr = 52. Поэтому данные Розе наиболее вероятны, тогда как хлористый титан других исследователей содержал небольшие примеси, повышающие атомный вес. В виду того, что $EsCl^4$ сходен как хлорид с $TiCl^4$, а Es имеет больший атомный вес (72), чем Ti, то я считаю желательным испытать образцы $TiCl^4$, изготовленные из рутилов разных месторождений, на содержание Es. Однако единственный поставленный мною опыт не показал вовсе в $TiCl^4$ веществ, кипящих ниже 135°. Кроме того, я должен обратить внимание еще на то, что уже много раз предполагалась возможность открытия новых элементов в соединениях, Ti, Nb и Zr и некоторые исследования действительно наводят на мысль, что дело, возможно, шло о Es. Герман, как известно, до сих пор признает существование открытого им ильмения, хотя Мариньяк[1] позже показал, что в тех колумбитах, где принималось содержание ильменовой кислоты, находится только смесь титановой, ниобовой и танталовой кислот. Для дальнейшего подтверждения слов Мариньяка, что ильменовая кислота Германа только смесь титановой и ниобовой кислот, можно привести то, что определенный Германом эквивалент ильмения является средним между эквивалентами Ti ($12 = \frac{48}{4}$) и Nb ($19 = \frac{94}{5}$). Впрочем Мариньяку не удалось найти точного способа разделения титановой и ниобовой кислот; его прием (основанный на различии растворимости фторокалиевых солей), как он сам указывает, разумеется недостаточен; поэтому хотя выводы Мариньяка вполне вероятны, нельзя быть в них вполне уверенным, и поэтому считаю повторение его работы нелишним, тем более, что Ti и Nb можно отделить друг от друга в виде хлористых соединений, потому что последние сильно различаются по температуре кипения. [2]

Из приведенных примеров достаточно ясно, как можно заранее предсказывать на основании периодического закона свойства неизвестных элементов, потому я больше не буду останавливаться на описании свойств недостающих в системе элементов. Наибольший интерес вызывают: эка- и двицезий, Ec = 175; Dc = 220; эканиобий En = 146; экатантал Et = 235 и аналоги марганца, напр., экамарганец Em = 100, тримарганец Tm = 190. [3] Отсутствие целого ряда (девятого) и почти целого большого периода (начиная от Ce = 140)

---

[1] Archive des Sciences 1866, январь, и 1867, август.

[2] Следует еще заметить, что Es по атоманалогии с As и Sn должен вероятно встречаться в минералах, содержащих эти элементы. Вёлер указывает (Mineralanalyse § 96), что при обработке W царской водкой и аммиаком остается нерастворимый осадок ниобовой (до 2%) и кремневой кислот. Очень интересно исследовать эту ниобовую кислоту, так как работа Вёлера относится к тому времени, когда этот вопрос был еще неполно разработан.

[3] Вероятно в этом месте находятся Ru и Os, если их высшие окиси R^2O^7, а не RO^4. Но в таком случае нет аналогов железа. Вот почему следует произвести сравнительное изучение OsO^4 и Mn^2O^7.

едва ли можно считать случайностью, и вероятно оно обусловлено природою элементов.

При разрешении вопросов, составляющих предмет этой статьи, сталкиваемся с новым вопросом: ограничено или безгранично число элементов? Принимая во внимание, что система известных пока элементов ограничена и, если можно так сказать, замкнута, что в метеоритах, на солнце, на звездах находятся те же известные нам элементы, что при высоком атомном весе кислотные свойства постепенно слабеют, что большинство элементов с высоким атомным весом — трудноокисляемые и тяжелые металлы, нужно считать, что число доступных нам элементов ограничено, и если бы в глубине земли оказались новые тяжелые металлы, то их число было бы очень ограниченным.

5) *О применении периодического закона для исправления величины атомного веса*

Каждый знает участь гипотезы Праута. После того как точными исследованиями было показано, что числа атомных весов могут содержать дроби, после того как Стас показал, что между ними нельзя найти никакого рационального соотношения, несмотря на блестящие возражения Мариньяка, должны исчезнуть всякие сомнения в том, что гипотеза Праута далека от действительности. Как мне кажется, нет никаких твердых оснований для принятия этой гипотезы. Даже если допустить, что материя элементов совершенно однородна, нет никаких оснований предполагать, что n весовых частей одного элемента или n атомов при превращении в один атом другого элемента дадут те же n весовых частей или что атом второго элемента будет в n раз тяжелее, чем первого. Закон сохранения веса можно рассматривать как частный случай закона сохранения силы или движения. Естественно, что вес вызывается особым видом движения материи и нет оснований отрицать возможность при образовании атомов элементов перехода этого движения в химическую энергию или иную форму движения. Два из наблюдаемых для элементов в настоящее время явлений — постоянство атомного веса и неразложимость, до сих пор тесно и исторически связаны между собою. Если бы известный нам элемент разложился или образовался новый, то это явление сопровождалось бы потерей или приращением веса. Этим я до известной степени считаю возможным объяснять различие химической энергии различных элементов. Если эти мысли я здесь высказываю, то хочу этим только сказать, что есть некоторая возможность согласовать принятое по безмолвному соглашению химиками мнение о сложности природы элементов с непринятием гипотезы Праута. Практически гипотеза Праута весьма неудачна, так как она непосредственно касается очень малых величин. Наши обычные определения атомных весов не вполне согласованы до $^1/_5$ целого числа, т. е. до 5—6 единиц, тогда как по гипотезе Праута учитываются только десятые, например, отдельные определения атомного веса титана, как мы видели выше, колеблются от 57 до 48. Поэтому естественно весьма важно в теоретическом и практическом

отношении найти руководящий принцип для установления грубых ошибок в определениях атомного веса и получить понятие о целых числах. Если бы для последних была найдена действительная закономерность, то нет сомнения, что со временем можно будет открыть и закономерности для более точного, более детального теоретического определения атомных весов. Периодический закон в его современной форме дает возможность найти грубые ошибки в определении атомных весов, как мы уже это видели в случае титана. Дальше приведем два еще более наглядных примера. Для точного исправления атомных весов необходимо подвергнуть сравнительному и точному изучению индивидуальные свойства элементов, так как ими вызваны нарушения в правильности изменений величин атомных весов. Еще раньше было указано на очевидное наличие таких свойств. Отсутствие точной закономерности в изменении атомных весов ясно из двояких сопоставлений. Она видна, во-первых, из того, что разницы в величине атомных весов соответственных членов различных рядов и групп далеко не совпадают даже при принятии во внимание допустимых ошибок. Например, разрость атомных весов Na и Li или короче Na — Li = 16, тогда как разность Mg — Be = 14,6, разность K — Na = 16, тогда как Ti — — Si = 20, V — P = 20. Разность Pt — Pd = 91; Au — Ag = 89; Hg — Cd = 88; Pb — Sn = 89; Bi — Sb = 86. Трудно допустить, чтобы постепенное уменьшение разностей было простою случайностью. Правильнее думать, что соотношение между Pt и Pd не вполне то же, что между Bi и Sb, а потому и разницы не одни и те же. Между Bi и Sb замечается ряд индивидуальных различий в свойствах, которые вызываются небольшими индивидуальными различиями разниц атомных весов.

Другой пример того, что периодические разности в действительности различны, дается точными определениями атомных весов, произведенными Стасом для щелочных металлов и галоидов.

Если H = 1, а O = 15,96, то

Li = 7,004	разность	15,976
Na = 22,980		
	"	16,060
K = 39,040		
Cl = 35,368	"	44,382
Br = 79,750		
	"	46,783
J = 126,533		

Следовательно, необходимо принять близкое совпадение разностей атомных весов элементов для соответственных членов системы, но одновременно замечаются и индивидуальные *отклонения* этих разностей. Соответственно с этим нужно признать для элементов общие свойства, стоящие в периодической зависимости от атомного веса (например, способность давать определенные формы окислов, которые сами по себе изменяются уступообразно) и индивидуальные свойства, которые определяются вышеуказанными *отклонениями*.

В виду того, что сейчас мы знаем только лишь периодичность зависимости свойств, но не самую зависимость (функцию), остающуюся нам неизвестной, нет возможности определить величину отклонений и

произвести точное исправление атомных весов. Мы можем только определить узкие *границы*, в которых должна заключаться величина атомного веса данного элемента.

Например, атомный вес *теллура* на основании периодического закона должен быть больше Sb = 122 и меньше, чем J = 127, т. е. Te должен быть приблизительно = 125, так как он во всех отношениях средний атоманалог между Sb и J. Принимая во внимание, что Ag — —Cu = 45, Cd—Zn = 47; Sb — As = 47; J — Br = 47; Cs — Rb = = 48; Ba — Sr = 50, нужно принять, что приблизительно Te — Se = = 47. Действительно Te стоит между Sb и J, как Se между As и Br, и так как Se с атомным весом 78 полнее изучен и его легче очистить, чем Te, то число, найденное для Se, заслуживает больше доверия, чем атомный вес, найденный для Te, и потому последний должен быть 78 + 47 = = 125. Это не совпадает с окончательной величиной, данной Берцелиусом (которая была вычислена из количества TeO^2, полученного при окислении Te азотной кислотой):

O = 15,96	O = 16,0
Te = 128.13	Te = 128,45
127,97	128,28
127,96	128,28

Гауер (определяя Br в K^2TeBr^6 в виде AgBr) получил подобные числа, почему обычно принимают Te = 128.

Но в виду того, что первые определения Берцелиуса (1812 г.) дали число 116, а более поздние (1818 г.) — 129, то остаются сомнения в правильности ныне принимаемого атомного веса, которые можно устранить лишь новыми опытами. Трудно очистить и проверить чистоту известных соединений теллура, чем, весьма вероятно, и объясняется ошибка, содержащаяся в результатах определений. Трудно согласиться, чтобы индивидуальные особенности теллура могли вызвать столь значительное отклонение (128—125) от величины атомного веса, вытекающей из периодического закона, и поэтому нужны новые опыты, чтобы одновременно подойти к представлению о степени приложимости периодического закона к исправлению атомных весов.

Второй пример подобного отклонения представляют Os, Ir и вероятно Pt, Au. Эти элементы стоят в системе (см. главу I) в указанной последовательности между W = 184 и Hg = 200. Их атомные веса действительно ниже веса Hg и выше — W, но их последовательность не соответственна (ат. весам). Действительно, принимая во внимание, что Os, Ru, Fe подобны друг другу, хотя Ru и Fe имеют меньшие атомные веса, чем Pd и Ni следует ожидать, что атомный вес Os меньше, чем Pt, а также и Ir, стоящий между Pt и Os, будет иметь средний атомный вес. По Берцелиусу и Фреми Os = 199—200, Ir = 197; Pt = 198, когда нужно было ожидать следующий ряд: Pt = 198,[1] Ir (приближенно) = 197; Os (приближенно) = 196 до 195, но Au около 199. Вместе с тем легко предположить неточности в определении

[1] По Берцелиусу в среднем 198, по Эндрьюсу 197,88.

атомного веса платиновых-металлов не только потому, что отделение их друг от друга трудно, но потому, что соединения, применяемые для определения атомных весов, не очень причны. Так $IrCl^4$ и $OsCl^4$ легко теряют часть хлора.

6) *О применении периодического закона для пополнения сведений о формах химических соединений*

После того как открытие явлений металепсии вызвало перестройку химических понятий, все химические реакции начали сводить к замещению и установке в различных формах учения о типах. Жерар сначала склонялся к тому, чтобы реакцию соединения C^2H^4 с Cl^2 признать явлением замещения H на Cl и образования $C^2H^3Cl + HCl$. Все, что не соответствовало этому представлению, объяснялось молекулярным присоединением. Например, в упомянутом случае $C^2H^3Cl +$ $+ HCl$ должны образовать целое, как и $Na^2CO^3 + 10H^2O$. Хотя объяснение химических явлений благодаря учению о типах было доведено до недоступных до тех пор простоты и гармонии, но его постигла участь предыдущей теории, потому что лежащие в основе его понятия были выражены в абсолютной форме и весь необъятный класс явлений, признававшихся молекулярными присоединениями, оставлялся без внимания. Только, когда в пятидесятых годах занялись изучением металлоорганических соединений, в которых явления замещения и присоединения [1] проявляются в одинаковой мере, признали, что последние явления заслуживают полного внимания. Франкланд, Кагур и др. ввели в науку понятие о пределах химических соединений. Впоследствии эти понятия были перенесены на соединения углерода. [2]

По моему мнению учение *о пределах* и *насыщенных* соединениях, • способности ненасыщенных соединений к присоединению в сопоставлении с представлениями о замещении является до сих пор одной из самых сложных задач, которые ставят химические исследования. Однако учение о пределах в их основной освобожденной от всех гипотез форме не вошло в науку. Замечательна судьба нашей науки, что важнейшие открытия эпохи ведут в начале к крайним гипотезам. Таковой я считаю ныне преобладающее учение об атомности (значности, валентности и т. д.).

Купер, а за ним Кекуле и другие, исходя из сравнительного сопоставления насыщенных водородистых и хлористых соединений, считают, что элементы могут присоединять только определенное число эквивалентов всех остальных элементов; не ограничиваясь этим, указанные исследователи, и особенно их последователи, считают возможным на основании вышеуказанного предположения выводить определенные способы связи элементов в молекуле. Всем известны

[1] Различия явлений присоединения и замещения подробно рассмотрены мною в смысле унитарного учения и на основе изменений физических свойств (Bull. del Ac. de Sc. de St.-Pétersb., 1858).

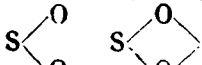
[2] Между прочим в моей статье «Опыт теории пределов». Bull. de l'Ac. de Sc. de St.-Pétersb. V, 1861.

изумительные результаты, которые получаются из этого учения при исследовании соотношений изомеров. Не следует, однако, забывать, что и у других ныне заброшенных теорий были блестящие периоды их торжества. Так открытия электрохимиков в дальнейшем были объяснены представлениями теории типов. Однако открытия изомерии вполне объяснимы без принятия учения о валентности и связи элементов в молекуле частями их сродства. Простым доказательством является, что случаи изомерии ароматических и других соединений были найдены и правильно объяснены без этого учения только за счет ясного представления о замещении. Привожу некоторые соображения против различных форм учения о валентности.

1) Упомянутая теория принимает как необходимую опорную точку деление всех химических соединений на *атомные* и *молекулярные*, в ней рассматриваются только соединения первого рода, а молекулярные остаются вне рассмотрения и обобщений. Это давно господствующее деление не имеет твердых обоснований, оно так искусственно и так условно, что некоторые считают нашатырь и пятихлористый фосфор молекулярными соединениями. На самом деле нет никакого признака, на основании которого можно ясно разграничить эти две категории соединений. Конечно, непригодны такие признаки, как совместное нахождение целых самостоятельных молекул, неспособность переходить в пары, малое изменение в ходе химических реакций после происшедшего соединения и т. д., так как в этом случае нужно было бы считать молекулярными соединениями и $PtCl^4(PtCl^2 + Cl^2)$, $KClO^4$ и т. д. Если же, как это на самом деле и наблюдается, нет возможности провести какую-нибудь границу между молекулярными и атомными соединениями, то исчезает и возможность устанавливать валентность элементов на основании их водородистых или хлористых соединений. Например, $PtCl^4$ вовсе не предельное соединение. Оно может еще соединиться с $2HCl$ или $6H^2O$ или с $8H^2O$, и последние молекулы способны к замещениям. Форма кремнефтороводорода H^2SiF^6, повторяющаяся у многих соединений, указывает на шестиатомность кремния, хотя последний по водороду и хлору четырехатомен. Для доказательства, что эта форма соединений вызвана не сущностью или особыми свойствами фтора, достаточно привести H^2PtCl^6 и соответствующие соли, так же как и двойные цианистые соли.

2) Для решения вопроса о валентности элемента исходят из *водородистых соединений*, хотя из 63 до сих пор известных элементов не больше 17 дают соединения с водородом. Кроме того, последний дает с одним атомом одного элемента только одно соединение, тогда как другие элементы, даже Cl, дают по нескольку соединений. Поэтому по меньшей мере непрактично судить о соединениях данного элемента с другими по его водородистым соединениям. Так углерод дает с водородом только соединение CH^4, но не CH^2, хотя с кислородом дает как CO^2, так и CO. Существование молекул $SnCl^2$ и $SnCl^4$, HgCl и $HgCl^2$, PCl^3 и PCl^5 постоянно приводило в смущение сторонников учения о валентности элементов, так как они исходили из водородистых соединений, а последние имеют только одну форму.

3) С *кислородом* соединяются все элементы кроме фтора; эти соединения наиболее распространены в природе и имеют наиболее резко выраженный химический характер, многие элементы дают по нескольку соединений с кислородом. И тем не менее учение о валентности не дает никакой закономерности для числа входящих атомов кислорода, так как согласно этому учению кислород, как двуатомный элемент, может войти в каждую замкнутую молекулу. В данное тело может войти неопределенно большое число атомов кислорода, так как в смысле только что высказанной теории образуется цепь: R — O — O— O^n — M. Как лучший можно привести следующий пример: KCl, K — O — Cl, K — O — O — O — Cl и K — O— O— O— O — Cl. В других случаях это предположение неприемлемо, так как в CO^2 нет цепи. Неустойчивость цепеобразных кислородных соединений впрочем не может быть характерным отличием, так как CO^2, H^2O, Cl^2O все легко разлагаются, хотя и при разных температурах, PtO^2 легче разлагается, чем $KClO^3$, хотя в них принимаются различные типы соединений кислородных атомов. При этом не видно, почему KClO неустойчивее $KClO^3$ и почему более длинная цепь $KClO^4$ более устойчива, чем более короткая. Особенно важно, что при непосредственном рассмотрении для кислорода имеются такие же узкие пределы форм соединений, как для водорода. Для этого достаточно сопоставить высшие кислородные соединения OsO^4, $KClO^4$, K^2SO^4, K^3PO^4, K^4SiO^4. Периодический закон, устанавливая границы соединений кислорода, устраняет существенный недостаток учения о валентности.

4) Наиболее последовательны те сторонники упомянутой теории, которые считают валентность основным или *неизменным* свойством атома. Отсюда нередко делается вывод, что в молекуле не может быть свободных сродств. В таком случае углерод считается всегда четырехвалентным элементом, азот — устойчиво трехвалентным и т. д. Однако и они должны признать факты, а потому большинство считает валентность элементов *переменным* свойством. Собственно говоря, химики, принимая изменяемость валентности элементов, почти отказались от разбираемой теории. Она теперь не что иное, как учение о числе эквивалентов в атоме. Как эквивалент данного элемента изменяется по закону кратных отношений, так изменяется и валентность. Если валентность — переменное свойство, если тем самым признают, что во многих случаях часть единиц сродства скрыта, то нужно отказаться от определения величины валентности. Уже давно считают серу двувалентным элементом, так как двувалентность следует из соединений SH^2, SHK, SK^2, SCl^2, и тогда объясняют SO^2 и SO^3 как цепные соединения  . Но все-таки остается необъясненной всем известная и резко выраженная аналогия между SO^2 и CO^2, для которых принимается разное строение. Далее аналоги серы Te и Mo дают $TeCl^4$ и $MoCl^4$, и для серы открыто соединение SAe^3J, почему серу считают и четырехвалентной, а существование WCl^6 и SO^3 заставляет считать S даже шестивалентной. Cl можно соответственно

рассматривать как семивалентный элемент, и тогда почему же не считать водород и кислород четырехвалентными? Началом падения этой теории является принятие переменной валентности, свободных сродств и скрытой валентности. Тем самым основы теории потеряли свою опору.

5) После того как упомянутое учение вследствие принятия переменной валентности потеряло значение строго научной системы и превратилось в схематическое выражение понятия об эквиваленте, оно все-таки могло сохранить свое место в науке, как наглядное представление учения о возможных формах соединений, если не принимать в нем представления о *связи* элементарных атомов в молекуле частями их сродства. Эта часть учения о валентности уже не согласуется со многими гораздо более надежными представлениями о строении материи, о законах притяжения и потому должна быть отброшена. Нужно представлять, что атомы находятся в некотором подвижном равновесии за счет взаимодействия друг с другом в молекуле; вся система удерживается силами, присущими каждой отдельной части. Конечно, нельзя представлять, что определенные две части одного целого должны находиться только под влиянием третьей части и не оказывают друг на друга никакого влияния, особенно когда все, что мы узнали об этих двух частях, указывает на ясное и устойчиво проявляющееся химическое взаимодействие. Если признать в CH^4 притяжение 4H только к одному углеродному атому, то это представление не кажется невероятным, но если заменить один H на Cl, то трудно признать, что четыре атома (H^3Cl) связаны посредством только углерода, что возможность взаимного притяжения Cl и H не влияет во время реакции или после нее. Такое представление нельзя допустить уже потому, что Cl приблизительно в три раза тяжелее углерода. Если так называемая связь элементов должна выразить их распределение в пространстве, т. е. в вышеприведенном примере нужно сказать, что Cl занимает такое же место, как H, иначе говоря, стоит в таком же отношении к углероду и другим элементам, то это только повторение того, что говорилось при открытии металепсии. Я часто слышал, что сравнивают многозначный элемент с солнцем, а связанные с ним элементы — с планетами. Однако эти представления нельзя сохранить, потому что оказалось бы, что планетная система сохранила устойчивость при замене одной планеты другою, с большею массою, чем солнце. Сторонники учения о валентности могут возразить, что химическое притяжение зависит не от массы, но только от валентности элемента. Однако периодический закон указывает на строгую зависимость между валентностью и массою элемента, и потому возможность такого допущения полностью исключена, и оправдывается признание, что химическое притяжение, как всякое иное, отчасти обусловлено массою.

Я хочу добавить, что учение о валентности вызвано изучением органических соединений углерода, к которым оно легко приложимо. Применимость этой теории к соединениям углерода основана на том, что:

1) *Углерод присоединяет равное число эквивалентов водорода и кислорода* и дает как пределы соединения: CH^4, CO^2, CCl^4. Иначе обстоит дело у элементов в других группах (см. таблицу II).

Элементы пятой группы дают RH^3 и R^2O^5, т. е. по отношению к водороду они трехвалентны, а по отношению к кислороду пятивалентны; элементы шестой группы по водороду двухвалентны, а по кислороду шестивалентны и т. п.

2) Соединения углерода не дают вовсе, насколько известно, молекулярных соединений, которые образуются многими другими элементами. Например, если соединение щавелевой кислоты и воды $C^2H^2O^4 2H^2O$ принадлежит к типу гидратов, то оно соответствует предельному соединению C^2H^6, в котором все H заменены на (OH), $C^2(OH)^6 = C^2H^2O^4\,2H^2O$. Если мы кристаллизационную воду отличаем от остального, то только выражаем тот известный факт, что в соединении к каждому атому углерода может быть прочно присоединено не больше одного водного остатка. Неспособность углерода образовывать так называемые молекулярные соединения особенно резко выступает при сравнении с его аналогом в других отношениях — кремнием, дающим, как и углерод, предельные соединения SiH^4, SiO^2, $SiCl^4$. Если в органических соединениях заместить часть углерода Si, то получаются тела, во многом сходные с настоящими углеродистыми соединениями, как это следует из прекрасных исследований Фриделя и Ладенбурга. Тем не менее имеется резкое различие между обоими элементами в способности Si давать молекулярные соединения. Хлористый кремний, подобно $TiCl^4$, BCl^3, PCl^5, SCl^2 и т. п., соединяется со многими хлористыми соединениями в довольно устойчивые тела, к чему хлористый углерод, насколько известно, неспособен. [1]

Способность Si к молекулярным соединениям ясна не только из существования H^2SiF^6, гидратов кремневой кислоты, неизвестных для CO^2, но и из многих свойств кремнезема. Последнее заслуживает более подробного разъяснения. При сравнении соединений углерода и кремния всегда наблюдается, что *соединения кремнезема кипят ниже* (или, редко, при той же температуре) и имеют *больший* (или равный) *объем* (эти два свойства стоят в тесной зависимости), *чем соответственные соединения углерода.*

	Молекулярный объем	Температура кипения
CCl^4	94	76°
$SiCl^4$	112	57°
$CAe^4 = C^9H^{20}$	—	около 120°
$SiAe^4 = SiC^8H^{20}$	—	150°
$CaCO^3$	37	
$CaSiO^3$ (волластонит)	41	
$CHCl^3$	78	60°
$SiHCl^3$	84	34°
$C(OC^2H^5)^4$ [2]	186	158°
$Si(OC^2H^5)^4$	201	160°

[1] Я считаю нужным подробнее исследовать эту особенность, так как считаю ее столь важной, что оставляю составление статьи о молекулярных соединениях до окончания исследования.

[2] Эфира Бассета.

Можно допустить, что и в других случаях будут замечены подобные же соотношения, однако мы наблюдаем обратное при сравнении CO^2 и SiO^2. Температура кипения кремнезема недостижимо высока для нас, и соответственно этому объем значительно меньше, чем для жидкого или твердого угольного ангидрида. Объем CO^2 приблизительно 44, для SiO^2 (аморфной) = 27. Это противоречие объясняется только признанием полимеризации в случае кремнезема (Si^nO^{2n}), так как явления полимеризации всегда сопровождаются уменьшением объема и повышением температуры кипения. [1] В виду того, что полимеризуются лишь те вещества, которые способны к дальнейшим присоединениям (например, CH^2, C^2H^2, C^5H^8), так как полимеризация является соединением одинаковых молекул, то различия между кремнеземом и угольной кислотой указывают на способность кремния давать сложные соединения такого рода, которые для углерода неизвестны.

Следовательно углерод резко отличается по своим основным свойствам от остальных элементов, поэтому многие вполне правильные заключения для соединений углерода непригодны для других элементов. Другое доказательство к тому же дает неприложимость к соединениям других элементов представления о постоянной валентности, которая однако только подтверждается при изучении органических соединений. Если из учения о химическом строении соединений, основанном на валентности элементов, исключить все, что противоречит механическому представлению о строении тел, а также и представления, которые были, подтверждены только для углерода, то остается то, что уже дано теорией замещения и пределов химических соединений. Я вижу недостаток устойчивости учения о валентности в том, что последнее не привело ни к какому общему закону и разработано без твердых основ. Присоединив к вышеупомянутому то, что дает периодический закон, придем к следующим общим представлениям *о формах химических соединений.*

Нужно принять три основных положения, которые твердо отвечают всем представлениям о структуре химических соединений. Формулирую их следующим образом:

1) *Принцип замещения.* При делении любой молекулы на две части каждая из них эквивалентна другой (могут замещать друг друга). Это положение можно сравнить с принципом механического сохранения и равенства сил, так как действие равно противодействию. Поэтому H^2 и O — эквивалентны, HO — H, CH^3 — H, CH^2 — H^2, C — H^4, Cl — H, K — Cl и, следовательно, K — H, NH^2 — H, NH^4 — Cl или H или K и т. д. Таким образом, еще шире обобщаются явления замещения, гомологии и т. д.

2) *Принцип предела.* При распаде молекулы по крайней мере одна из образовавшихся молекул может соединиться с таким количеством элемента, которое эквивалентно второй, образовавшейся одновременно при распаде молекуле. Поэтому, например, C^2H^4,

[1] Признанием полимеризации объясняются остальные свойства кремнезема. См. «Основы химии», глава XVII, т. II.

образовавшийся из C^2H^6O за счет выделения воды, может соединиться с Cl^2 (эквивалент H^2O), с HCl и т. д. Это положение охватывает явления присоединения, образования предельных форм и тел, отдаленных от предела, и т. д.

3) *Принцип периодичности.* — Высшие формы соединений с водородом и кислородом, следовательно и с эквивалентными элементами, определяются их атомным весом, зависимость от которого выражается периодической функцией. Это положение ограничивает многообразие возможных форм и требует еще дальнейшей разработки.

Я дальше приведу важнейшие следствия из этих трех принципов.

Соединения элементов с *водородом* могут иметь одну из следующих четырех форм:

$$RH,\ RH^2,\ RH^3,\ RH^4.$$

В каждой водород может быть замещен эквивалентным остатком другой формы (до предела, обусловленного природою элемента). Например, из CH^4 можно получить CH^3NH^2, где N входит как элемент, дающий RH^3. В образовавшемся теле возможно новое замещение CH^2ClNH^2. Последовательность замещений не имеет значения для свойств тела, которые зависят только от того, в какой форме произошло замещение; поэтому $CH^3NH^2 = NH^2CH^3$, но CH^2ClNH^2 только изомерен с CH^3NHCl. Так объясняются гомология и изомерия. Гомологи образуются замещением одного водорода эквивалентным остатком водородистого соединения того же элемента.

Например, CH_4 отвечают следующие гомологи:

$$C^nH^{2n+2}\begin{cases} CH^3CH^3 \\ CH^3CH^2CH^3 \\ CH^3CH^2CH^2CH^3, \text{ или изомер } CH^3CH\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} \end{cases}$$

и т. д.

Фосфористому водороду отвечают гомологи:

$$P^nH^{n+2}\begin{cases} PH^3 \text{ (газообразный фосфороводород)} \\ PH^2PH^3 \text{ (жидкий фосфороводород)} \\ PH^2PHPH^2 \\ PH^2PHPHPH^2 \text{ и изомер } PH^2P(PH^2)^2. \end{cases}$$

Сероводороду отвечают S^nH^2 : SH^2, SHSH; SHSSH и т. д.

Число, выраженное через n, может иметь разную величину соответственно природе элемента. Для C оно, сколько известно, неограничено, для N = 1, для P едва ли больше 4, для S = 6. Последний случай как будто указывает на соотношение между величиною n и числом атомов, образующих молекулу, так как молекула серы — S^6; поэтому на основании молекул кислорода O^2 и O^3 нужно кроме O^2H^2 ожидать и O^3H^2, которое должно быть еще неустойчивее H^2O^2, так как O^3 неустойчивее O^2.

Далее из упомянутых предельных гомологов образуются за счет выделения водородных частиц непредельные водородистые соединения. Например, P^4H^6, теряя $2H^2$, переходит в P^4H^2 (твердый фосфороводород). Так из C^nH^{2n+2} получают ряды C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2} и т. д.

Наше представление отличается от того, которого придерживаются сторонники учения о валентности только внешне; по существу же оба тождественны, так как касались только водорода и его соединений. Но дальше наталкиваемся на значительные различия. Одновременно нужно заметить, что лишь немногие элементы дают водородистые соединения, особенно гомологичные и непредельные, только углерод дает таковые и, насколько известно, в большом числе.

Кислород соединяется с разными элементами в одну из следующих форм:

$$R^2O,\ RO,\ R^2O^3,\ RO^2,\ R^2O^5,\ RO^3,\ R^2O^7,\ RO^4.$$

Нередко получаются и низшие формы соединений, например, R^4O, но ни у одного из известных элементов оно не получено как высшая форма. Судя по составу воды H^2 и O эквивалентны друг другу. В таком случае четыре низшие первые формы кислородных соединений сходны с водородистыми:

$$RH,\ RH^2,\ RH^3,\ RH^4.$$

В виду того, что число водородных и кислородных эквивалентов, особенно если они связаны вместе одним элементарным атомом, не превосходит восьми, те элементы, которые дают RO^4, не образуют водородистых соединений. Те элементы, которые могут дать R^2O^7 образуют RH, образующие RO^3, дают RH^2, те, которые образуют R^2O^5, дают RH^3, и образующие RO^2 дают RH^4. Элементы, соответствующие наивысшей форме R^2O^3, не дали до сих пор никаких водородистых соединений, так как не существует следующей формы RH^5. Следовательно, с возрастающей способностью элементов давать соединения с кислородом падает способность связывать водород и обратно; высшие или предельные соединения суть RO^4 и RH^4, и по эквивалентности, выводимой из формулы воды, RH^4 отвечает RO^2.

Образование более сложных солеобразующих кислородных соединений определяется формами простейших кислородных соединений. Например, возможно допустить замену в гидратах[1] O эквивалентными количествами $(OH)^2$ или H^2. Из SO^3 поэтому образуются $SO^2(OH)^2$, $SO^2H(OH)$ и SO^2H^2. Из CO^2 получаются $CO(OH)^2$, $COH(OH)$ и COH^2. Дальнейшие подобные явления замещения заведут нас слишком далеко. Часть их сама собой понятна, другую часть я разберу в подробной статье о молекулярных соединениях. Низшие формы соединений могут переходить путем прямого присоединения и непрямым путем в возможно высшие. Если элемент R может дать высшую форму RX^n, то данная форма RX^{n-m} переходит в предельную форму RX^n, присоединяя X^m или эквивалентное количество других веществ. Это понятно и без дальнейших объяснений.

Хлористые и вообще *галоидсодержащие* предельные соединения соответствуют кислородным (RO^2 — RCl^4, R^2O^3 — RCl^3, RO — RCl^2), но иногда они встречаются в формах, не достигающих предельности и тогда часто соответствуют водородистым соединениям. Они не образуют

[1] Собственно для образования гидратов. *В. К.*

высших форм, по сравнению с кислородными соединениями. Например, у теллура нет отвечающей TeO^3 формы $TeCl^6$, но есть $TeCl^4$, соответствующий TeO^2. J не имеет JCl^7, соответствующего J^2O^7, но JCl^5, отвечающий J^2O^5; нет $AsCl^5$ соответственно As^2O^5, но имеется $AsCl^3$ соответственно As^2O^3. В общем хлор, как и кислород, кроме высших форм, отвечающих кислородным соединениям, часто дает некоторые низшие формы.

Способность многих (но не всех) элементов давать различные формы соединений находит полное выражение не в водородистых, но в высших кислородных соединениях и особенно если соединение состоит больше чем из двух элементов. Целые молекулы могут соединяться друг с другом и давать высшие формы: полимеры и так называемые молекулярные соединения. Напр. для Si в форме SiX^4 (соответственно SiH^4, SiO^2, $SiCl^4$) выражена не полностью способность его к дальнейшим соединениям. Так Si, кроме SiO^2, дает SiO^2nSiO^2, SiF^42HF и т. д., или Pt кроме PtO^2, $PtCl^4$ или вообще PtX^4 и PtX^2 дает еще PtX^4nA, где A обозначает целую молекулу и n в большинстве случаев малое число, например: $PtCl^42RCl$, $PtCl^48H^2O$, $PtCl^4 2HCl6H^2O$, PtX^22NH^3, PtX^24NH^3, $PtCy^2HCy5H^2O$, $PtCy^2MgCy^27H^2O$ и т. д. Некоторые из этих соединений очень устойчивы, способны к обменным разложениям и проявляются у многих элементов (форма H^2RX^6 у элементов, дающих RO^2; X обозначает галоид, или галоидный остаток, например, H^2SiF^6, K^2PtCl^6, K^2TeCl^6, $K^2Zr[SO^3]^3$). Эти формы соединений важны для характеристики элемента и его соединений (напр., форма квасцов, форма многих солей RSO^47H^2O, $K^2R[SO^4]^26H^2O$ и т. д.). Поэтому они заслуживают такого же точно сравнительного изучения, как и остальные формы, от которых по существу ничем не отличаются.

В предыдущем я не намеревался составить законченно разработанную систему, так как знаю, что требуется не мало улучшений и добавлений, однако считаю, что следует признать, что цель, маячащая вдали перед химиками, будет достигнута, если следовать по вышепринятому надежному направлению. Смелые гипотезы привлекают наш ум, изредка обусловливают временный успех. Чаще они ведут к ложным заключениям, сами собой забываются, особенно если они основаны не на научных законах, так как нахождение этих законов — ближайшая задача научного стремления. В предыдущем изложении я опирался на законы замещения, пределов и периодический закон и считаю, что эти законы нужно положить в основу всех обобщений о формах соединений элементов.

В добавление ко всему сказанному сделаю еще замечание и приведу еще пример, который в самом основном ясно передает мои представления об этом предмете. Для характеристики элемента кроме других нужны две величины, получаемые из наблюдения, опыта или сравнительных сопоставлений, а именно — определенный атомный вес и определенная валентность. В виду того, что периодический закон определяет взаимную зависимость этих двух величин, он вместе с тем позволяет определить одну из другой, а именно валентность, если атомный вес известен, а так как валентность определяет формы химических

соединений, то они определяются и периодическим законом. Но последний идет дальше, определяя и такие формы кислородных соединений, которые не охватываются учением о валентности.

Судя по атомным весам, B и Al аналоги друг друга и должны давать сходные соединения. Так оно и в действительности, так как и высшие и единственные окислы их — B^2O^3 и Al^2O^3; возможные для этих элементов водородистые соединения BH^5 и AlH^5 не существуют, так как общая форма их соединений отвечает RX^3, форма RX^5 не существует самостоятельно, даже в гидратах, которые отвечают $R(OH)^3$. В силу дальнейшей способности к соединениям возможны и соединения RX^5. Эти тела в действительности существуют, и до сих пор рассматривались как обычно называемые молекулярные соединения, например, BHF^4. Обычную октаедрическую буру $Na^2B^4O^75H^2O$ или $NaB^2H^5O^6$ можно рассматривать как образованную по форме B_2O_3, т. е. $B^2(OH)^5(ONa)$, т. е. здесь все-таки имеется форма BX^3. Но способность октаедрической буры поглощать еще кристаллизационную воду и переходить в призматическую буру $Na^2B^4O^710H^2O$ вызывается не только способностью, свойственной B, давать соединения типа BX^5, но способностью Na, кроме NaOH, давать еще и $Na(OH)3H^2O = NaH^7O^4$. Способность переходить из формы BX^3 в BX^5 видна из того, что BCl^3 соединяется с другими хлорангидридами. Так Густавсон недавно в нашей университетской лаборатории получил прекрасно кристаллизующееся соединение BCl^3POCl^3. Эта способность имеется и у алюминия, который дает не только $AlCl^3NaCl$, $AlCl^3POCl^3$, но также AlF^33NaF. Это, по моему, дает основание принимать соединения многих молекул как полимеры. Так $\left.\begin{matrix}AlCl^3\\AlCl^3\end{matrix}\right\}$ образовано соответственно $\left.\begin{matrix}AlCl^3\\POCl^3\end{matrix}\right\}$ или $\left.\begin{matrix}BF_3\\HF\end{matrix}\right\}$. Из формул соответствующих хлористых соединений BCl^3 и Al^2Cl^6 вовсе не следует, что валентности обоих элементов одинаковы. Сторонники учения о валентности сравнивают Al^2Cl^6 с C^2Cl^6 и выводят из этого четырехвалентность алюминия, однако с тем же правом можно было бы считать Al за 5.....n-валентный, так как не существуют ни AlH^4, ни AlO^2. Нет никаких оснований к допущению этих гипотетических тел; гораздо естественнее существование $AlCl^3$, соответственно $AlAe^3$, BCl^3, BAe^3. Полимерный переход от $AlCl^3$ к Al^2Cl^6 скорее отвечает полимерии S^2 и S_8, CH^2 и C^2H^4 и т. д. Глинозем вероятно тоже полимерная модификация $(Al^{2n}O^{3n})$, как $AsCl^3$ отвечает не As^2O^3, но As^4O^6 (наблюдение Мичерлиха). $AsCl^3$ соединяется с хлорангидридами, как As^2O^3 с различными ангидридами. Следовательно, две частицы As^2O^3 могут соединиться в аналог известного соединения $\left.\begin{matrix}As^2O^3\\SO^2\end{matrix}\right\}$, а именно $\left.\begin{matrix}As^2O^3\\As^2O^3\end{matrix}\right\}$.

С. Петербург, август 1871.

Журнал Русского Химического Общества, т. III, вып. 8, 1871 г. Стр. 284—286.

XII

ИЗ ЛАБОРАТОРИИ С.-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

37. ЗАМЕТКА О ПЕРЕКИСЯХ

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^5, Tl^2O^3, CeO^2 (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 [1] к определению состава высших окислов. Только соляные окислы и встречаются во всех груп-

[1] Ж. Р. Х. Общ., 1870, стр. 14; 1871, стр. 25.

пах элементов, только для них и справедливо то, что элементы, расположенные в порядке по возрастанию атомного веса, дают повторяющиеся ряды высших окислов состава:

$$R^2O,\ R^2O^2,\ R^2O^3,\ R^2O^4,\ R^2O^5,\ R^2O^6,\ R^2O^7,\ R^2O^8;$$

истинные перекиси не входят в эти ряды, встречаются только в первых группах, соляные окислы которых имеют ясный основный 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 было 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 ангидридами, 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 (Tl = = 204, Pb = 207, Bi = 208) и по сравнению физических и химических свойств, PbO^2 должно отнести к тому же разряду окислов, как и Tl^2O^3 и Bi^2O^5. Если Tl^2O^3 есть основной окисел, а Bi^2O^5 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^5 и Tl^2O^3, 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 она есть тело солеобразное: т. к. $3CrO^2 = Cr^2O^3 + CrO^3$, 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 марганцовой кислоты: $5MnO^2 = 3MnO + Mn^2O^7$ или $8MnO^2 = 2MnO + Mn^2O^3 + Mn^2O^7$ и т. п. 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 уподобить 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^3 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 природы 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 г.

---

* Вставлено для ясности *В. К.*

Журнал Русского Химического Общества, т. IV, вып. I, 1872 г. Стр. 7.

XIII

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Русского Химического Общества

2-го декабря 1871 г.

Д. Менделеев сообщает, что данный им[1] атомный вес для иттрия, $Yt = 88$, принимая для окиси иттрия формулу Yt_2O_3, подтверждается определениями атомного веса иттрия, сделанными Делафонтеном, а также Берлином, и давшими для иттрия эквивалент около 29.

---

[1] Журн. Русск. Хим. Общ. т. III, стр. 27.

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin, IV, 1871, стр. 348. Перевод В. Я. Курбатова

XIV

К ВОПРОСУ О СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ

(Получено 12 апреля)

В виду того, что замечания господ Герстля, Бломстранда, Лотара Мейера и Баумгауера по отношению к предложенной мною естественной системе элементов были составлены на основании неполных рефератов [1] о многих подробных статьях, появившихся на русском языке, [2] то я позволяю себе сделать несколько разъяснений.

Г-н Герстль[3] обратил внимание на то, что мои идеи об естественной системе элементов высказаны доктором Одлингом на несколько лет раньше, как это видно из его очерка «*Атомные веса*» в «*Dictionary of Chemistry*» Watt'a. Хотя я и не имел в руках этого словаря, тем не менее мне не безызвестно, что г-н Одлинг принял несколько систем элементов одну после другой. Например: в 1857 г. он сравнивает [4] свойства сходных элементов, как это делали до него многие химики (Гладстон, Кук, Кремерс, Ленс-

[1] Zeit. für Ch. 1869 г., стр. 405. Эти Berichte, корреспонденция Рихтера, II, стр. 553 и III, стр. 990.

[2] Дальше будет сказано о следующих написанных мною по-русски и распределенных по времени появления статей о предложенной мною системе элементов. В марте 1869 г. я сделал сообщение в Русском Химическом Обществе об основных положениях, ведущих к моей системе элементов и вытекающих из периодической зависимости свойств элементов от их атомного веса (Журнал Русского Химического Общества 1869 г., стр. 60); в августе 1869 г. я сообщил Съезду естествоиспытателей в Москве о применении этой системы при сравнении объемов простых тел (2-ой Съезд естествоиспытателей. Часть химическая, стр. 10 и 62); в ноябре я сделал доклад в Русском Химическом Обществе о применении системы при сравнении свойств солеобразующих окислов (Журнал Русского Химического Общества 1870 г., стр. 14); в конце 1870 г. — об изменении атомных весов некоторых элементов и о свойствах некоторых элементов, которые еще будут открыты на основании той же системы, которую я назвал естественной системой элементов (Журнал Русского Химического Общества 1871 г., стр. 25). Наконец, те же основные положения приняты как основа для моего теперь законченного труда «Основы химии», первый выпуск которого появился в 1868 г.

[3] Эти Berichte, IV, стр. 132.

[4] Philos. Mag. 1857, т. I, стр. 423 и 480 «On the natural Groupings of the Elements».

сен, Петтенкофер, Дюма и др.), и прибавил к уже известным группам новые, например: B, Si, Ti — Be, Yt, Th — Al, Zr, Ce, Ur — Hg, Pb, Ag. Эта система была им, повидимому оставлена, когда он в 1861 г. писал свой всем известный труд «*Руководство по Химии, ч. I*».

Кроме того мне известна *Практическая Химия* Одлинга (переведенная Савченковым в 1867 г. на русский язык), где находится таблица, [1] в которой элементы расставлены по атомному весу, как и в моей системе, но к системе не приложено никакого дальнейшего пояснения.

Наконец у меня имеется последний труд Одлинга, «*Outlines of Chemistry 1870*», в котором все элементы расставлены по обычному ныне принципу валентности. Из этого нужно заключить, что если раньше г-н Одлинг имел перед глазами систему элементов, подобную моей, то он сейчас от нее отказался. Основы моей системы не допускают, например, причисления S, Fe, Mn, Cu, Hg, Te к диадам, как это делает Одлинг, потому что они дают не только RX^2(SH^2, SCl^2), но также и соединения SAe^3J, SO^2, SO^2Cl^2, SO^3, $TeCl^4$, TeK^2Cl^6 и др.

Если система г-на Одлинга была построена на тех же основах, которые были развиты мною, то г-н Одлинг, при его таланте обобщать, не мог бы притти к столь искусственно сопоставленным группам, как те, что он принял в своем последнем труде 1870 г.

Нужно вместе с тем признать, что он принял наиболее, по его мнению, естественную систему в книге, которая должна знакомить с основными положениями науки. Из этого вывожу заключение, что или система г-на Одлинга отлична от моей, или что он отбросил свою раннюю систему, которую, вероятно, считал неудачною. Возможно, что в основе недоразумений, при недостаточном знакомстве с моими подробными статьями, лежит то, что моей системе дано то же название («естественная система»), какое Одлинг принял для своей системы. Было бы правильнее назвать мою систему «*периодической*», так как она следует из периодического закона, формулируемого следующим образом: «Измеримые химические и физическое свойства элемента и его соединений периодически зависят от атомного веса элементов».

Этот химико-механический принцип с его следствиями является основой моего труда «Основы химии» и моих вышеперечисленных статей и позволяет находить соотношения между несходными элементами. Подобно тому как установление понятия о пределе (соотношения изологичных радикалов C^nH^{2n+1}, C^nH^{2n}, C^nH^{2n-1}... C^nH^{2n-7} и многих других друг к другу) возможно лишь после обоснования понятий замещения, гомологии и т. д., так и периодическая зависимость свойств несходных элементов и их соединений от атомного веса элемента могла быть установлена лишь после того, как она доказана для сходных элементов. В сопоставлении несходных

[1] Г-н Савченков обратил мое внимание уже в 1869 году на это после первого сообщения о моей системе в Русск. Хим. Общ. (l. c.).

элементов заключается по-моему основной признак, отличающий мою систему от систем моих предшественников. За немногими исключениями я принял те же группы аналогичных элементов, что и мои предшественники, но поставил целью изучить закономерности во взаимоотношений групп. Тем самым я пришел к вышеупомянутому общему принципу, который приложим ко всем элементам и охватывает многие прежде высказанные аналогии, но допускает еще и такие следствия, которые раньше были невозможны.

Г-н Бломстранд[1] старается вдохнуть новую жизнь в учение об электрической полярности элементов; очень остроумно ищет возможность связать свои представления с валентностью элементов и для этого делит элементы[2] на аналоги водорода (нечетноатомные) и аналоги кислорода (четноатомные). Замечанию г-на Бломстранда (эти Berichte, III, стр. 539) считаю должным противопоставить следующее объяснение: все высказанное мною основано на соотношении атомных весов, что в общей системе элементов г-на Бломстранда осталось без применения, а кроме того считаю примененное им деление элементов на две большие группы недопустимым. Например: ванадий, судя по форме своей окиси, подобен фосфору и мышьяку, но это лишь количественное сходство; по своим свойствам и по своему атомному весу он ближе к титану и хрому; в том и другом отношении мы сопоставляем с ним тантал и ниобий (как гомологи друг друга). Конечно в естественной системе нельзя предпочитать количественное сходство элементов качественному.

Г-н Лотар Мейер[3] предлагает систему, основанную на моих же основах, процитировав[4] только краткий реферат из Zeitschrift für Chemie.

В первых двух моих оригинальных статьях, которые может быть остались неизвестными г-ну Мейеру,[5] периодический закон и зависимость атомных объемов простых тел от атомного веса элементов выдвинуты столь определенно, что г-н Мейер невольно только повторяет в своей статье мои положения. Одновременно с г-ном Мейером я решил предложить[6] изменить атомные веса индия, церия и урана, но раньше хотел определить их теплоемкость.

Эти определения[7] уже сделаны мною для двух первых элементов, что же касается двух последних, то я не разделяю мнение г-на Мейера, который не обращает внимания на периодическую зависимость

[1] Die Chemie der Jetztzeit, 1869.
[2] L. cit., 401; эти Berichte, III, стр. 533.
[3] Ann. Chem. Pharm. Suppl., VII, стр. 354.
[4] Zeitschrift f. Ch. 1869, стр. 405. В этом реферате при переводе на немецкий язык в выводах допущены ошибки, например: под 1) поставлено слово «ступенеобразно», хотя в русском оригинале курсивом напечатано «периодическая».
[5] В Журнале Русск. Хим. Общ. (1869 г., стр. 76 и дальше) значится «Природа элемента определяется его атомным весом» — ясно, что это основная идея статьи г-на Мейера.
[6] Журн. Русского Химического Общества 1869 г., стр. 73 (Yt, In и т. д.). Второй Съезд естествоиспытателей, стр. 67 (In); «Основы химии» II, стр. 382 (Ur), 192 (La).
[7] Bull. de l'Acad. de St.-Petersbg. XVI, стр. 45.

форм окислов от атомных весов [1] элементов, хотя последнее дает более точный путь к решению такого рода вопросов. К тому же я не могу оставить без замечаний, что г-н Мейер утверждает, что уже в 1864 г. [2] дал схему выражения закономерностей, найденных в различных семействах химических элементов, подобную одной из моих. Однако достаточно прочесть цитированное место, [3] чтобы удостовериться, что в 1864 г. г-н Мейер вовсе не дал тех соотношений элементов друг к другу, которые дал я. Он всего только сопоставил группы аналогичных элементов.

Хотя я и враг всяких приоритетов, я все-таки решился сделать все эти замечания, тем более, что г-да Герстль, Мейер и отчасти Бломстранд возражают против приоритета моей системы, но не выступают с такими же возражениями друг против друга, хотя последние, судя по времени появления вышеупомянутых статей, были бы лучше обоснованы. Одно перечисление столь различных нападок само по себе указывает, что мои выводы отвечают на вопросы, которые задавали себе вышеупомянутые выдающиеся химики, хотя вовсе не являются повторениями их заключений. Я должен также предупредить, что при более точном ознакомлении с высказанными мною выводами никто не будет возражать против самостоятельности моих идей.

Моя статья упоминается еще г-ном Баумгауером. [4] В основе его брошюры лежат те же принципы, которые предложены мною. Г-н Баумгауер применяет даже упомянутое мною спиральное распределение элементов, [5] которое я считаю мало приложимым и в значительной степени искусственным.

Март 1871.

---

[1] Эти Berichte, III, стр. 553.

[2] Ann. Chem. Pharm. Suppl., VII, стр. 355.

[3] Die modernen Theorien der Chemie. На 136 стр. значится: «Подобные приведенным (Li, Na, K) численные соотношения нередко находят между атомными весами. Различные авторы это обнаружили». На стр. 139: «Однако я сильно сомневаюсь, чтобы эта закономерность была столь простой, как кажется» и т. д.

[4] В своей брошюре «Die Beziehungen zwischen den Atomgewichten und der Natur der chemischen Elemente», 1870.

[5] Журнал Русского Химического Общества 1869 г., стр. 60.

Журнал Русского Химического Общества и Физического Общества, т. V, отд. I, вып. I, 1873 г. Стр. 15—16

XV

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Физического Общества

12 октября 1872 г.

Менделеев обратил внимание членов Общества на некоторые особенности результатов обширных наблюдений Беля (1842) над среднею плотностью земли, произведенных крутильными весами по способу Мичеля и Кавендиша. Как в среднем результате, так и в выводе отдельных серий, при прочих равных обстоятельствах, и введя все поправки, какие предложены Эри, получается плотность земли, меньшая для случая употребления свинцовых шаров, чем тогда, когда взяты шары цинковые или стеклянные, притом общий средний результат у Беля (5,67) больше, чем у Кавендиша и Рейха (5,44). Поэтому Менделеев выразил желание, чтобы были вновь проверены способы расчета результатов, получаемых крутильными весами, и обратил особое внимание: 1) на необходимость ближайшего уяснения причин наблюдаемого различия времен колебания при одних и тех же статических обстоятельствах, 2) на необходимость принять во внимание начальную скорость при приближении массы и 3) на способ нахождения среднего положения коромысла под влиянием массы по его крайним положениям. Если же новый разбор имеющихся данных не объяснит замеченных разноречий в результатах Беля, то необходимо предпринять новые опыты с крутильными весами, чтобы при их помощи, опытным путем, проверить ньютоновы законы на малых расстояниях и для тел разных по химическому составу и массе; законы эти признают до сих пор справедливыми на малых расстояниях и для всех тел, что и принимается при расчете результатов, но на это до сих пор нет еще опытной проверки. При таких новых опытах возможно уменьшить число и свойство поправок, заменив тяжелое коромысло, употребленное Белем для движения масс, кругом, притягательное влияние которого при всех положениях будет одно и то же. Сверх того, по мнению г. Менделеева, необходимо было бы опыты этого рода произвести в безвоздушном пространстве, чтобы избежать весьма вредного влияния воздуха и в особенности его движений; при этом

хотя и явятся технические трудности, но зато должно ждать результатов, наиболее между собою согласных. До тех пор, пока не объяснены разноречия в опытных данных Беля при замене свинцовых шаров другими, по мнению г. Менделеева, есть повод сомневаться в полной применяемости закона Ньютона для разных тел на близких расстояниях, и его можно считать предельным законом, точным только на значительных расстояниях. Для доказательства или опровержения этого возможного допущения желательны новые опыты, тем более, что вопрос касается соотношения между всеобщим тяготением, одинаковым для всех тел, и химическим притяжением, различным для разных тел, но действующим только на неизмеримо малых расстояниях.

ОПЫТ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ,

ОСНОВАННОЙ НА ИХ АТОМНОМ ВЕСЕ И ХИМИЧЕСКОМ СХОДСТВЕ

Основы химии, 2 издание, стр. IV

			K=39	Rb=85	Cs=133	—	—
			Ca=40	Sr=87	Ba=137	—	—
			—	?Yt=88?	?Di=138?	Er=178?	—
			Ti=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=101	—	Os=195?	—
			Ce=59	Rh=104	—	Ir=197	—
Типические элементы			Ni=59	Pd=106	—	Pt=198?	—
H=1	Li=7	Na=23	Cu=63	Ag=108	—	Au=199?	—
	Be=9,4	Mg=24	Zn=65	Cd=112	—	Hg=200	—
	B=11	Al=27,3	—	In=113	—	Tl=204	—
	C=12	Si=28	—	Sn=118	—	Pb=207	—
	N=14	P=31	As=75	Sb=122	—	Bi=208	—
	O=16	S=32	Se=78	Te=125?	—	—	—
	F=19	Cl=35,5	Br=80	J=127	—	—	—

Основы химии; 2-ое издание, 1873 г., часть II (т. II), главы VI, VIII, XII, XVI, XVIII

XVI

ВЫПИСКА ИЗ 2-ГО ИЗДАНИЯ ОСНОВ ХИМИИ

[Во втором издании «Основ химии», вышедшем очень быстро после первого Д. И. прибавил мало нового, а именно:
1) Стр. 237—238—К вопросу о соотношении между законом постоянства массы и неразлагаемостью элементов.
2) Стр. 361—362 — Формулы солеобразующих окислов.
3) Стр. 520—524 — «Уран», который раньше был в группе железа, теперь перенесен в аналоги серы.
4) Стр. 684—687 — Индий и впервые об $E I = 68$.
5) Стр. 756 — Предсказания свойств экасилиция.
6) Стр. 784—789 — Церитовые и гадолинитовые элементы. *В. К.*]

Глава VI — „Медь и серебро"

Стр. 237 — 238

... Таким образом соображения Мариньяка не могут служить опорой для оправдания справедливости гипотезы Прута. Из этого не должно выводить, однако, того заключения, что простые тела по своей природе совершенно разнородны и никакой соизмеримости не имеют, потому что такое заключение нет возможности чем-нибудь подтвердить. В самом деле, понятие о тождестве материи, образующей все простые тела, — эта заветная мысль многих исследователей — тесно связано даже в истории с понятием о сохранении веса. Можно вообразить, что оба явления — сохранение веса и неразлагаемость простых тел — находятся в зависимости такого рода, что при переходе одного простого тела в другое меняется вес. Такое предположение не будет смелее предположения о превращении одного элемента в другой. Оба в действительности не воспроизведены, оба мыслимы, но оба не заслуживают в настоящее время рассмотрения, потому что довольно есть и других важных понятий, которые достойны разработки не только по своему интересу, но и потому, что допускают проверку соображений опытным путем. Закон Прута служит поводом для разработки сведений об атомных весах, но сам не удержался, и работы Стаса надо считать заключительным словом в истории закона Прута. Точное изучение величин и атомных весов элементов может иметь в настоящее время другой интерес, а именно: указание зависимости свойств элементов от их атомного веса. Предмет этот мы рассмотрим с некоторою подробностью в следующих частях этого сочинения. Основная мысль, долженствующая, по нашему мнению, [1] лечь в основу изучения величин атомных весов, есть следую-

[1] См. мою статью Liebig's Annalen, Supplem. VIII — 133, 1871 г.

щая: атомный вес есть коренное свойство атомов простых тел, и от него должны зависеть все остальные их свойства, ибо во всех случаях взаимодействия атомов их вес должен иметь влияние, а потому химические и физические свойства простых тел и их соединений должны быть в зависимости от атомных весов.

Глава VIII — «Аналоги железа: кобальт, никкель, марганец, хром»

Стр. 361 — 362

...В таких сложных стадиях, какими являются соли в соединениях с кристаллизационною водою, аммиаком и между собою, металлы никогда не являются в соединении с каким-либо одним элементом, и в этих стадиях способность к двойным разложениям часто весьма слабо развита, а эту способность и надо считать главным выражением постоянства известной формы соединения, а потому только низшие стадии, в каких являются простейшие соединения элемента, составляют существенную его характеристику. Вот в этом-то отношении и надо различить восемь главнейших форм соединения или 8 стадий:

1) R^2O. В этой форме являются H^2O, K^2O, HKO, Ag^2O, Cu^2O и т. п. Им отвечают соли состава RX. Эта стадия преимущественно основная. В N^2O нет, а в Cl^2O очень слабы кислотные свойства.
2) R^2O^2 или RO, например BaO, FeO, CuO. И здесь кислоты еще редки, соли состава RX^2 или R^nX^{2n}. Соединения: H^2O^2, CO, NO и т. п. по составу относятся к этой же стадии, но с трудом подвергаются двойному разложению.
3) R^2O^3 стадия преимущественно слабых основных окислов, близких к промежуточным: Fe^2O^3, Cr^2O^3. Соли состава R^2X^6 или RX^3. Редко кислотные свойства: N^2O^3.
4) R^2O^4 или RO^2. В этой форме основания редки — ZrO^2, ThO^2, известны уже истинные ангидриды кислот — CO^2, SO^2, а чаще очень слабо деятельные окислы, каковы перекиси: MnO^2, BaO^2, CrO^2 и т. п. Соли состава RX^4 или $RO(MO)^2$.
5) R^2O^5 уже почти исключительно кислотные окислы, между которыми нам знаком N^2O^5 и аналоги которого мы узнаем в последующем изложении. Основных свойств нет и в дальнейших окислах. Соли состава $RO^2(MO)$ или $RO(MO)^3$.
6) R^2O^6 или RO^3 — в CrO^3, FeO^3, MnO^3 мы имеем представителей этой кислотной стадии. Соли состава $RO^3(MO)^2$, или же этого состава + nRO^3.
7) R^2O^7 напр. Cl^2O^7, Mn^2O^7. Соли $RO^3(MO)$.
8) R^2O^8 или RO^4. Редкая форма, образуется осмием OsO^4.

Эти стадии можно представить в простейшем виде следующим прогрессивным рядом:

$$RX, RX^2, RX^3, RX^4, RX^5, RX^6, RX^7, RX^8.$$

Если данный элемент R дает соединения одной из высших стадий, то он может давать и соединения низших стадий. Так марганец дает соединения стадий от MnX^2 до MnX^7, что можно выразить формулой MnX_2^7.

Глава XII — Аналоги серы и хрома: селен и теллур, молибден, вольфрам и уран»

Стр. 520 — 524

... К аналогам хрома, вместе с молибденом и вольфрамом, принадлежит, по всей вероятности, и **уран**, U = 240, если его высшая степень окисления имеет действительно, как я полагаю, атомный состав UO^3. Отношение атомных весов это подтверждает, потому что между истинными аналогами, с более или менее значительным весом атома и даю-

щими одинаковые высшие формы окисления, замечается разность атомного веса от 44 до 55. Напр. Cs — Rb = 48, Rb — K = 46, Ba — Sr = 50, Sr — Ca = 47, Ag — Cu = 45, Cd — Zn = 47, Te—Se = 47, Se — S = 46, J — Br = 47, Br — Cl = 45. Следовательно за Cr = 52, Mo = 96 (разн. 44), W = 184 (разность 2.44) должен следовать элемент именно с таким атомным весом, каким почти и обладает уран: U — W = 56.[1] Но конечно, не это простое арифметическое сближение заставляет признать уран аналогом хрома — вольфрама, а ряд соображений, касающихся всей системы элементов. Соображения эти развиваются в последующих главах и изложены мною в статьях, помещенных в Журнале Русского Химического Общества за 1870 и 1871 гг. и в журнале Либиха 1871 г. (Supplementband VIII), а теперь я исчислю кратко другие поводы к признанию указанной выше аналогии урана: 1) В других группах (K — Rb — Cs, Cu — Sr — Ba, Cl — Br — J) с возрастанием атомного веса уменьшается кислотный и возрастает основной характер окисей, а потому в группе Cr — Mo — W — U надо ждать того же самого, и если CrO^3, MoO^3, WO^3 суть ангидриды кислот, то действительно в них очевидно уменьшение кислотного характера, а потому триокись урана UO^3 должна быть ангидридом очень слабым, но и основные свойства ее должны быть очень слабы. Эти свойства действительно и имеет окись урана, как то дальше и выставляется для нее с особою выразительностью. 2) Хром и его аналоги дают, кроме окиси RO^3, еще и низшие степени окисления: RO^2, R^2O^5, — то же видно и в уране: он образует UO^3, UO^2, U^2O^3. 3) Молибден и вольфрам, восстановляясь из RO^3, легко и часто дают промежуточную окись, окрашенную в синий цвет, — тем же свойством обладает и уран, дающий так называемую зеленую окись, которую надо считать по существующим исследованиям за $U^3O^8 = UO^2 2UO^3$, аналогично Mo^3O^8. [2] 4) Высшее хлористое соединение RCl^6, могущее существовать для элементов этой группы, или непрочно (WCl^6), или даже не существует (Cr), но есть хоть одно низшее летучее соединение, притом водою изменяемое и способное далее восстановляться в нелетучий хлорный продукт и металл. То же замечается для урана, образующего легко летучий UCl^4, разлагаемый водою. 5) Атомные объемы: Cr = 7,6; Mo = 11 (вероятно меньше); W = 10 и U = 13 подчиняются правильности, замечаемой и в других подобных рядах: K — Rb, Ca — Sr — Ba и т. п., — атомный объем возрастает вместе с весом атома, а потому высокий уд. вес урана (18,4) находит при этом свое объяснение. 6) Для урана, как для Cr и W, в форме RO^3

[1] Здесь получается разность (56) большая, чем обыкновенно (45), но это зависит, по всей вероятности, от того, что атомный вес урана очень высок, а чем выше атомные веса, тем разность аналогов по весу обыкновенно больше. Напр.: J—Br—47, Br—J—44,5; такое же отношение видим в ряде Ba—Sr—Ca, Cs—Rb—K. Притом, может быть, в величине атомного веса вольфрама или урана и есть неточность. Для урана это даже довольно вероятно.

[2] Может быть, эти тела имеют, как и промежуточная окись вольфрама, состав R^2O^5. Так для формулы U^2O^5 требуется 85,7% кислорода, а для формулы U^3O^8 требуется 84,9% кислорода. Анализ не может здесь ныне определить столь незначительных разностей состава.

преобладают желтые цвета, а в низших формах — зеленые и синие.

Надо заметить, что обыкновенно урану придают вдвое меньший атомный вес — U = 120, — тогда окись его U^2O^3, закись UO, зеленая окись U^3O^4 имеют формы такие же, как у железа, но тогда формула низшей окиси урана U^4O^3 имеет необыкновенный состав. Для подтверждения аналогии U с Fe (U = 120) можно еще привести и тот факт, что при атомном весе урана 120 объем его атома в металлическом виде = 6,5, т. е. близок к объему атома аналогов железа (глава VIII).

Но при этом сходстве с элементами железной группы уран представляет и немало отличительных признаков, заставляющих с осторожностью допускать сближение его с железом. Так, напр., уран образует весьма постоянную окись, но не дает соответственного ей хлорного урана U^2Cl^6, а в тех обстоятельствах (при накаливании окиси урана в смеси с углем в струе сухого хлора), в которых можно было бы ожидать образования этого соединения, он дает (U = 120) хлористый уран UCl^2, [1] характеризующийся летучестью, несвойственною в такой мере ни одному хлористому металлу RCl^2 этой группы, хотя и сходный, относительно способности окисляться и по реакциям, с двухлористым хромом. Эта летучесть хлористого урана (UCl^4, если U = 240) тем замечательнее, что пай и плотность урана высоки и выше, чем у аналогов железа. Сверх того, при действии водорода хлористый уран лишается части содержащегося в нем хлора, образуя низшую степень соединения, что опять несвойственно ни одному из двухлористых металлов железного ряда. Притом он теряет не половину хлора, как двухлористая медь, а меньше половины. Окись урана U^2O^3 (U = 120) гораздо легче, чем окиси железа и его аналогов, соединяется с основаниями, образуя при этом род солей; так, в солях окиси урана едкие щелочи производят осадок не гидрата окиси, а урано-щелочной соли. Напр., едкое кали дает осадок $K^2U^4O^7$, нерастворимый в воде и употребляющийся, как и соответственные ему соединения, как желтая краска и в особенности как подмесь к стеклу, окрашивающемуся от окиси урана в весьма характерный зелено-желтый цвет. [2] Если присовокупить к этому, что металлический уран [3] обладает чрезвычайно большим удельным весом, несвойственным металлам железной группы, но только таким немногим металлам, как золото и платина, и сверх того заметить, что окись урана не дает нормальных средних солей U^2X^6, какие образуют окиси других металлов железной группы, а только соответствующие основным их солям $U^2O^2X^2$, то причисление урана к железной группе становится во многих отношениях сомнительным. Если сохранить для

---

[1] Хлористый уран представляет одно из весьма замечательных соединений. Он притягивает чрезвычайно легко влажность, растворяется в воде с нагреванием, имеет металлический отблеск и весьма красивый зелено-красный цвет, образуя раствор также весьма красивого зеленого цвета, дающий, по моим наблюдениям, весьма замечательный по разнообразию и резкости спектр поглощения. Он есть весьма деятельный восстановитель.

[2] Урановое стекло, употребляющееся иногда для украшений, задерживает фиолетовые лучи, как и другие соли окиси урана, т. е. обладает спектром поглощения, в котором недостает фиолетовых лучей. Поглощенные лучи изменяют показатель преломления и рассеиваются в виде зелено-желтых лучей; оттого соединение окиси урана, помещенное в фиолетовую часть спектра, светит зелено-желтым светом, что и составляет один из лучших примеров (другой составляет раствор сернокислого хинина) явлений флуоресценции лучей света; прошедшие через урановые соединения лучи света не содержат химических лучей и тех, которые возбуждают явления флуоресценции, как показали исследования Стокса. Урановые соединения, удерживая таким образом химические лучи, содействуют химическому изменению смешанных с ними веществ. Оттого урановые препараты употребляются и в фотографии.

[3] Металлический уран приготовлен Пелиго, исследовавшим и многие другие соединения урана. Для этого хлористый уран смешивается с NaCl и KCl и металлическим Na, накаливается в тигле, — получается порошок, который в сильном жару сплавляется в сплошной металл. Уран разлагает кислоты, выделяя водород.

урановых соединений те формулы, которые им придал Пелиго, то уран скорее представляет и по физическим признакам и по кислотному характеру своей окиси более значительное сходство с такими тяжелыми металлами, как аналоги платины, а всего вероятнее, что в определении величины его атома существует неверность. Вес атома урана должно увеличить в два раза, потому уже, между прочим, что столь тяжелые (плотность 18,4) металлы, как уран, встречаются только между имеющими большой атомный вес. Примером служат платина, осмий и иридий. Их атомный вес около 197, их плотность около 22. С ними сходны палладий, родий и рутений, их плотность около 11, а вес атома около 105. Уменьшилась плотность — убавился и вес атома. Уран стоит, повидимому, в таком же отношении к элементам железного ряда, как Pt к Pd; его пай (120) и его плотность в два слишком раза более, чем железа и его аналогов. Но если пай урана близок в то же время к паю палладия, родия и рутения, то плотность в два раза почти более. Свинец (плотность 11,3), ртуть (13,6), золото (19,3) и некоторые другие, имеющие значительную плотность, имеют в то же время и большой вес атома, а именно около 200. Если вес атома урана увеличить в два раза и положить U = 240, то окись урана UO^3 окажется аналогом SO^3, CrO^3, а закись UO^2 — аналогом SO^2, TeO^2, SnO^2, тогда станет понятным: 1) отсутствие UCl^6, как нет $CrCl^6$, $TeCl^6$ и т. п.; 2) летучесть UCl^4, сходственная с летучестью $SnCl^4$ и т. п.; 3) способность давать низшую степень соединения с хлором, п. ч. и $TeCl^4$ также теряет часть хлора; 4) неспособность окиси урана давать квасцы, какие образуют аналогические окиси; 5) слабые кислотные свойства окиси урана UO^3, подобно CrO^3, TeO^3; 6) основные свойства того же окисла. Последнее замечается при переходе от SO^2 (S = 32) к SeO^2 (Se = 79) и к TeO^2 (Te = 128). При малом атомном весе в SO^2 нет и следов основных свойств, при значительном весе теллура в его окисле уже обозначена слабая способность соединяться с кислотами и свойства слабой кислоты. В окисле урана UO^2 эти способности должны быть еще более развиты, так как при высказанном предположении его атомный вес весьма велик (240). Но для того, чтобы такое предположение об атомном весе урана подтвердить или опровергнуть, необходимо было бы: 1) определить плотность паров летучего хлористого урана, которая может быть UCl^2 (U = 120) или UCl^4 (U = 240), 2) изучить низшую степень соединения урана, 3) определить теплоемкость самого металла и его соединений, 4) изучить формы кристаллических соединений закиси урана и т. п. Пока это неизвестно — нельзя утверждать с уверенностью аналогичность окиси урана с Fe^2O^3, Cr^2O^3, Al^2O^3 и т. п. или с SO^3, CrO^3, FeO^3 и т. п. Отсутствие в уране способности к дальнейшему окислению и известная теплоемкость закиси урана скорее говорят в пользу последнего предположения. Реньо определил теплоемкость закиси урана = 0,062. Придавая ей формулу UO, т. е. считая уран аналогом железа и закись урана аналогическою его закиси, получим теплоемкость частицы = 136 · 0,062 = 8,4; частичная же теплоемкость MgO = 9,8. ZnO = 10,1, HgO = 11,2, PbO = 11,4. По величине пая U стоит между Zn и Hg, а потому можно бы ждать (гл. 3) для нее теплоемкость частицы около 10,5, следовательно мало вероятия, чтобы формула закиси урана была UO. Если урану придать атомный вес U = 240, то состав закиси будет UO^3, а частичная теплоемкость 16,9. Зная, что частичная теплоемкость MnO^2 = 13,8, SnO^2 = 14,O, $PbCl^2$ = 18,5, PbJ^2 = 19,7 и замечая, что вес частицы UO^2 = 272 больше чем SnO^2 = 150 и меньше чем $PbCl^2$ = 278, видим, что по величине теплоемкости закись урана скорее подходит к числу соединений с 3-мя, чем с 2-мя атомами, а потому формула UO^3 и атомный вес U = 240 приобретают большую вероятность.

Глава XVI — «Алюминий или глиний. индий»

Стр. 684—687

... Между магнием и алюминием, между магнезиею и глиноземом сродство свойств весьма велико, и это соответствует тому, что атомные веса обоих металлов близки: Mg = 24, Al = 27,3. А между тем эквивалентные количества металлов значительно разнятся по весу: на пай

кислорода (16) в магнезии содержится 24 весовых части магния, а в глиноземе 18,2 алюминия (т. е. $^2/_3$ пая). Сравнивая эквиваленты, мы не нашли бы оправдания сходства, а сравнивая атомные веса — видим, что сходство совпадает здесь с близостью атомного веса, как это видели и в других случаях: Se и Br, Te и J, Nb и Mo, V и Cr и др. Эти-то отношения и выражаются в том распределении элементов на группы, которое выражено в таблице, приложенной в начале этого тома. В других группах мы видели несколько элементов и в группе II-ой, куда относится магний, мы знаем его аналоги: Zn = 65 и Cd = 112, а потому должно ждать и в группе III — алюминия его аналогов с атомными весами немного большими, чем 65 и 112, а именно около 68 и 115. Эти элементы должны дать, как и Al, основные окислы состава R^2O^3, а потому их эквиваленты должны быть около 45 и 77. Способность восстановляться в металлы для окисей этих металлов должна и здесь увеличиваться, по мере возрастания атомного веса, как это видно в ряду Mg, Zn, Cd, а потому металлические аналоги Al должны уже приближаться к обыкновенным металлам. Притом и уд. вес их должен быть значительнее, чем у алюминия. Такими свойствами и таким эквивалентом, каких требует все вышеизложенное, обладает один из металлов, открытых путем спектральных исследований, а именно **индий** In, находящийся в малых количествах в некоторых цинковых рудах, открытый Винклером во фрейбергских цинковых рудах и получивший свое наименование потому, что придает пламени газовой горелки голубое окрашивание, зависящее от свойственной ему индиговосиней спектральной черты. Эквивалент индия = 75,6, а если он есть аналог алюминия и если его окиси придать состав In^2O^3, то его атомный вес тогда будет = $^3/_2$ 75,6 = 113,3 или около 113, то есть его можно счесть аналогом алюминия, близким по атомному весу с кадмием Cd = 112, как Al близок с Mg. Судя по тому, что индий встречается вместе с Zn и Cd, думали сперва, что окись его имеет состав такой же, как и у его спутников, т. е. InO (In = 75,6), но это допущение не отвечало свойствам металла и его окиси. Так напр., придав окиси формулу InO, должно было думать, что In будет представлять свойства средние между Zn и Cd, п. ч. пай индия более Zn и менее Cd, а между тем индий труднее летуч, чем кадмий и чем самый цинк. При формуле окиси In^2O^3 (In = 113) и это объясняется, потому что летучему Mg отвечает почти нелетучий Al, — так летучему Cd должен отвечать металл гораздо менее его летучий, каков и есть индий. Таково же отношение индия и по всем другим его свойствам, [1] что и заставляет предпочесть формулу окиси In^2O^3, тогда In = 113; а важнейшею причиною для того должно признать то, что при прежней формуле InO и при прежнем атомном весе In = 75 ему нет места в периодической системе элементов. Сущность ее мы уже знаем, а теперь припомним, с помощью таблицы, приложенной в начале этого тома, что по этой системе все элементы, судя по величине их атомного веса, судя по составу их

[1] Подробно разобраны эти отношения в моей статье: **Liebig's Annalen, Supplementband VIII.**

высших солеобразных окислов и судя по водородным их соединениям и по всем другим свойствам, могут быть расположены в немногие группы, порядок которых определяется возрастанием атомного веса и содержанием кислорода в окиси. Mg, Zn, Cd, образуя окислы RO или R^2O^2, относятся ко 2-ой группе, куда следовало бы отнести и индий, если бы его единственная окись имела такой же состав, и тогда In = 75,6; но между Zn = 65, Sr = 87 и Cd = 112 нет пустого места в этой группе — все элементы здесь известны, а потому индию надо искать места в другой группе, и выше объяснено, что удовлетворительное место находится в III группе, потому что в ней есть свободное место. Такие соображения, вызванные законом периодичности, требовали однако иного подтверждения, потому что в то время (1869 г.) указанный нами периодический закон еще только-что был открыт и на основании его не было еще возможности опереться в изменении величины атомного веса. Опору для того могли доставить только три способа: изоморфизм (но все соли индия трудно кристаллизуются), или плотность пара соединений индия (но ни одного легко летучего соединения индия не получено),[1] или, наконец, теплоемкость металла. Она была определена и оказалась равною 0,057 (по Бунзену) и 0,055 (по моему определению), а это число и соответствует атомному весу 113, п. ч. произведение из 113 на 0,056 равно 6,3, как и для других металлов.

Индий отделяется от цинка и кадмия, вместе с которыми он встречается, на основании того, что его водная окись нерастворима в аммиаке, что растворы его солей с цинком выделяют индий (оттого индий в кислотах растворяется после цинка), что они дают с H^2S осадок даже в кислой жидкости. Металлический индий серого цвета, имеет уд. вес 7,42, плавится при 176°, на воздухе не окисляется, а при накаливании дает сперва черную недоокись In^4O^3, а потом испаряется и дает бурую окись In^2O^3, соли которой InX^3 образуются и при прямом действии металла на кислоты, при чем выделяется водород. Едкие щелочи на индий не действуют, из чего очевидно, что он менее алюминия способен давать щелочные соединения, но однако растворы солей индия образуют с KHO и NaHO бесцветный осадок гидрата окиси, растворимый в избытке щелочи, как и гидраты алюминия и цинка. Соединения индия мало изучены, потому что металл редок и соли его не кристаллизуются.

Глава XVIII — «Олово, титан, циркон, торий, цериты и гадолиниты»

Стр. 756 (примечание)

...Зная свойства аналогов (относящихся к данной группе), имеющих больший и меньший атомный вес, и свойства элементов (данного ряда), имеющих близкий атомный вес, можно узнать свойства элемента, как это объяснено при описании бора и индия и подробнее развито в статьях моих (цитированных ранее) о системе элементов и о законе периодичности, а потому можно предсказать все свойства элемента из IV группы и 5 ряда, следующего за кремнием. Назовем его **экасили-**

---

[1] Хотя индий-этил $In(C^2H^5)^3$ и т. п., судя по закону периодичности, должен легко образоваться и перегоняться, а потому мог бы служить для этой цели.

цием Es от санскритской цифры эка и силиция, которому этот неизвестный элемент должен быть аналогичен. Зная свойства Si, Sn (оба из IV группы) и Zn и As (оба из 5-го ряда, как и Es), можно вывести следующие свойства экасилиция. Атомный вес Es = 72, если окись EsO^2, а хлористое соединение выразить $EsCl^4$. Металл восстановится углем из окиси или натрием из EsK^2F^6 и будет давать нерастворимый в воде EsS^2. Объем атома Es должен быть близок к 10, а уд. вес к 5,5. Воду должен разлагать с трудом и на кислоты действовать мало, легче на щелочи, потому что общий характер EsO^2 будет слабокислотный. Металл будет тугоплавок, при накаливании окислится в тугоплавкую окись EsO^2, уд. веса 4,7, которая в кристаллическом состоянии, вероятно, будет изоморфна с одною из форм окиси титана. Гидрат окиси наверно будет представлять видоизменения, растворимые и нерастворимые в кислотах, а в щелочах все видоизменения будут растворимы, по крайней мере после сплавления. Хлористый экасилиций $EsCl^4$ будет кипеть около 100°, и уд. вес его около 1,9, а этил-экасилиций закипит около при 160°, и уд. вес его будет около 0,96. Все эти свойства найдены по свойствам соответственных соединений Si, Sn, Zn, As, но было бы долго развивать все это в подробности. Привожу же это как пример того, что дает выставленный в этом сочинении закон периодической зависимости свойств элементов от их атомного веса. До сих пор нельзя было не только предугадывать свойства неизвестных еще элементов, но даже и знать — можно ли ожидать открытия еще новых элементов.

Глава XVIII — «Олово, титан, циркон, торий, цериты и гадолиниты»

Стр. 784 — 789

...Прежде чем вкратце описывать историю этих металлов, я укажу основания, на которых, по моему мнению, [1] должно изменить общепринятый **атомный вес церия** Ce = 92 в тот, который должен иметь аналог циркония, а именно в Ce=140. То соотношение между свойствами элементов и их атомным весом, о котором столь много раз было говорено и в этом сочинении и которое выражено вполне в таблице, приложенной в начале этого тома, это соотношение заставляет изменить атомный вес церия. По атомному весу, принятому ныне, Ce = 92, низшая степень окисления церия уподобляется магнезии CeO, а высшая имеет состав Ce^2O^4, обе дают соли. При этом Ce = 92 должен занять место около циркония, Zr = 90, а именно вероятнее всего — между ним и Rb = 85, Sr = 87; но такое место для церия непригодно, потому что рубидий дает постоянную окись Rb^2O, стронций SrO или Sr^2O^2, а цирконий ZrO^2 или Zr^2O^4, а потому промежуточный элемент с атомным весом 89 должен давать прочную окись R^2O^3, а церий имеет больший атомный вес и окиси Ce^2O^3 для него не получается. Поместить Ce между Zr и Nb и подавно нет повода. Сделанное мною определение теплоемкости металлического церия (= 0,05) показало, что употребляемые нами формулы церневых соединений не верны, что пай Ce должно изменить. Ныне неизвестны ни случаи изоморфизма, ни плотность паров какого бы то ни было из соединений церия, т. е. к нему не было приложено ни одного из способов, дающих возможность установить настоящий атомный состав соединений. Потому немудрено, что состав цериевых соединений установлен неточно. Определение теплоемкости, сделанное мною, заставляет считать, что пай церия Ce = 140 или около 138 и что низшая окись церия имеет состав глинозема R^2O^3, т. е. Ce^2O^3. Если церию придать пай 138, а его низшей (обыкновенной) окиси состав R^2O^3, то высшая, могущая еще давать солеобразные соединения окись церия выразится формулою CeO^2, такою же как и ThO^2, и тогда церий встанет и по величине своего атомного веса в группу элементов, дающих высшие окислы состава RO^2 (в четных рядах): Ti = 50, Zr = 90, Ce = 138, Th = 231, совершенно подобную группе: Mg = 24, Zn = 65, Cd = 112, Hg = 200 или еще лучше уподобляемую хотя менее полным группам: Ca = 40, Sr = 87, Ba = 137

---

[1] Развитому в статье моей, помещенной в Бюллетенях Академии Наук за 1870 год.

или Cr = 52, Mo = 96 (W = 184), U = 240. В каждой группе, высшая степень окисления всех элементов, способная давать соли, имеет один состав. Так, в группе Ti все элементы дают окись RO^2, что и выражено в упомянутой таблице. Церий, Ce = 138, поместится тогда по отношению к C, Si, Ti на такое место, на котором барий стоит по отношению к Be, Mg, Ca. Действительно, пай бериллия менее пая углерода, пай магния менее пая кремния, пай Ca менее чем Ti, и пай бария тогда окажется немного менее пая церия. Барий хотя дает окись такого же состава, как и бериллий, магний и кальций, но он образует гораздо более энергическое основание, чем BeO и т. п. Таков же точно и церий; он дает основание несравненно более энергическое, чем CO^2, SiO^2, TiO^2. Для высшей степени окисления церия при этом получается формула CeO^2, гораздо более простая, чем прежде употреблявшаяся Ce^3O^4, и это очень согласно с теми ясными основными свойствами, какие ей принадлежат. Для нее получены, напр., двойные, хорошо кристаллизующиеся соли, напр. $(KNO^3)^2Ce(NO^3)^42H^2O$, показывающие, что эта окись, как и сходная с нею по составу ZrO^2 или ThO^2 суть основания, могущие давать соли состава RX^4.

Итак, руководствуясь теми соображениями об отношении паев, какие замечены нами для огромного ряда знакомых уже нам соединений, можно было думать, что цериевые соединения имеют другой состав, чем им придают обыкновенно. Это предположение подкрепилось для церия определением его теплоемкости и, вероятно, паи спутников его (La, Di, Yt, Er) также должно будет изменить, а тогда и эти последние найдут свое место в системе элементов, как это и означено в таблице, приложенной в начале этого тома. При этом для окисей иттрия, дидимия и эрбия приняты формулы такие же, как и для глинозема, а для окиси лантана так же, как для кремнезема. Так при формуле Er^2O пай эрбия = 56, при формуле ErO он = 112, при допущении же глиноземной формулы Er^2O^3 пай эрбия = 169, что и позволяет поместить тогда этот металл в 8-й ряд III-й группы.

Так как соображения того же рода, какие прилагаются здесь для Ce и его спутников, были первоначально приложены мною к паю индия, и то изменение, какое следовало сделать для индия, вполне подтвердилось определением его теплоемкости, то можно думать, что изменения, предлагаемые для Ce, La, Di, Yt, также подтвердятся дальнейшими исследованиями, а тогда к прежним способам убеждения в справедливости атомных формул соединений должно будет прибавить еще новый способ, основанный на соотношении между величиною атомных весов и естественным сходством элементов, что и выражается в таблице, приложенной в начале этой книги.

Итак, подобно тому, как в группе щелочных металлов или, если угодно, металлов, образующих соляные окислы состава R^2O, мы видели, кроме лития, натрия, меди и серебра, еще более энергические основные металлы: K, Rb, Cs, точно так в группе щелочноземельных металлов, образующих соляные окиси состава RO, мы видим, кроме бериллия, магния, цинка и кадмия, еще более энергические основные металлы: кальций, стронций, барий; совершенно точно так в группе элементов, образующих соляные окислы состава RO^2, мы видим, кроме C, Si, Sn, еще и элементы, дающие более основные (менее кислотные) окислы: Ti, Zr, Ce, Th, точно так же в группе элементов, дающих окиси состава R^2O^5, видим кроме N, P, As, Sb еще V, Nb, Ta, а в группе (табл. VI) элементов, дающих высшие окиси вида RO^3, кроме S, Se, Te, встречаем еще элементы, дающие более слабые (более основные) кислоты: Cr, Mo, W и U (считая его пай за 240).

Металлы, о которых мы хотим теперь сказать, носят название цериевых металлов, куда принадлежат: **церий**, **лантан** и **дидимий**,—и **гадолинитов**, куда относятся: **иттрий** и **эрбий**. Их находят в виде солей фосфорной кислоты и фтористых металлов и в виде кремнеземистых соединений их окисей во многих, но все-таки довольно редких минералах, а именно: в церите, монаците, чевкините, гадолините, аладине, эшините, паразите и др. Первоначальная обработка этих минералов не представляет чего-либо характерного и будет понятна из знакомства с составом соответственных соединений и с теми приемами, какими сходственные с ними соединения подвергаются переработке на окислы. Так, например, значительное число этих металлов получается в настоящее время из минерала **гадолинита**, находящегося в Швеции и разлагаемого в мелком порошке крепкою серною кислотою, при чем кремнезем остается нерастворимым, а металлические окиси, бывшие с

ним в соединении, переходят в состояние сернокислых солей, способных [1] перейти в раствор. К смеси раствора таких солей прибавляют щавелевой кислоты, при чем цериты и гадолиниты осаждаются, а большая часть подмесей остается в растворе. Прокаливая образующийся осадок щавелевых солей, получают их окиси, которые уже и подвергают дальнейшему разделению в виде солей. Основное свойство обеих групп этих металлов состоит в том, что они дают сернокислые соли, способные с сернокалиевою солью давать двойные соединения. Различие же двух вышеназванных групп этих металлов (церитов и гадолинитов) состоит в свойстве получающихся таким образом двойных солей. Церитовые двойные соли не растворимы на холоду в избытке раствора сернокалиевой соли, тогда как гадолинитовые соли растворяются. [2] Вообще говоря, цериты более изучены, чем гадолиниты, тем более, что цериты встречаются и в большом количестве и гораздо чаще и раньше открыты, а именно: в 1809 году Берцелиус открыл церий, а в 1839 году Мозандер открыл лантан и дидимий. Поэтому мы остановимся подробнее над металлами этой группы, а относительно гадолинитов упомянем только о свойствах одного **иттрия**, как более исследованного из этих металлов, заметив, что окись иттрия белого цвета, а окись эрбия розового цвета. Характер соединений иттрия и отличие его от некоторых металлов, с ним сходных, определяются следующими важнейшими реакциями. В солях иттрия щелочи дают белый осадок окиси, нерастворимый в избытке щелочей, чем отличаются и другие гадолиниты от соединений алюминия, цинка и других. Но в этом отношении цериты сходны с гадолинитами. С Na^2CO^6 и со всеми растворимыми углекислыми солями иттрий дает осадок углесоли, сходный с другими гадолинитами и церитами. Щавелевая кислота осаждает иттрий из его солей в виде щавелево-иттриевой соли, но из смеси с эрбием осаждается сперва щавелево-эрбиевая, а потом щавелево-иттриевая соль. Этим гадолиниты отличаются от глициевых соединений, а также от соединений циркония и многих других металлов. От глициевых соединений их можно отличить еще тем, что безводный хлористый глиций летуч, а хлористый иттрий не летуч. Должно заменить, что раствор нашатыря (выделяя NHS) способен растворить свежеосажденную водную окись иттрия, что свойственно и многим другим водным ясно основным окисям, напр., магнезиальной группы. Вообще говоря, иттрий осаждается из растворов позднее эрбия, что и служит, вместе с цветом, для характеристики этого гадолинита. Посредством аммиака из смесей Yt и Er сперва получается цветной осадок, заключающий эрбий, а потом бесцветный осадок водной окиси иттрия. Разделение иттрия от эрбия (по Бунзену и Бару) может быть основано на том, что азотнокислые соли обоих при накаливании сперва дают основные соли, [3] а такая соль эрбия трудно растворима, тогда как соль иттрия легко растворяется; соли эрбия, как соли дидимия, дают спектр поглощения, тогда как соли иттрия его не имеют. Это отличие есть самое важное. Вообще, соли иттрия чаще хорошо кристаллизуются, чем соли эрбия; первые бесцветны, вторые розового цвета. Окись эрбия при накаливании светит и дает спектр такой же, как и раствор, как показали Бар и Бунзен. Состав окисей иттрия и эрбия обыкновенно изображают как состав

Если сернокислые соли церитов и гадолинитов (также тория, частью циркония) нагреть в растворе, то они становятся нерастворимыми — характерное свойство, признак, который очень важен. При этом образуются маловодные соли, нерастворимые в воде. Если такую соль прокалить и растворить понемногу в *холодной* воде, то соли легко переходят в раствор, образуя более водные соединения, способные кристаллизоваться. Кристаллы опять мало растворимы.

[2] Впрочем, в этом отношении существует разноречие, весьма ясное из того, что в понятии о растворимости заключается представление только об относительной степени растворимости. По указаниям одних (Делафонтена), существует соль тербия, трудно растворимая в растворе сернокалиевой соли, так что находится вместе с церитами в нерастворимой части. По показаниям же других (как Бунзена и Бара), она растворяется вместе с иттрием. Вследствие этого разноречия даже отрицают существование тербия, как третьего металла из ряда гадолинитов.

[3] Состав этой соли H^3YtNO^5 или $YtN^2O^6YtH^2O^22H^2O$, считая, что средняя соль содержит, как соль магния: YtN^2O^6; если же счесть окись иттрия аналогом глинозема, как я и предполагаю, то средняя соль будет $Yt(NO^3)^3$, или $Yt^2(NO^3)^6$, а основная $Yt^2(OH)^3(NO^3)^33H^2O$.

магнезии: YtO и ErO, но изоморфизма неизвестно. Я предполагаю, что эти окиси составлены как глинозем, т. е. Yt^2O^3 и Er^2O^3, на основании того, что тогда оба металла находят место в III группе элементов. При этом ат. в. Yt должен быть = 88, ибо он следует за Sr = 87 (II группа), а после него идет Zr = 90 из IV группы. По определениям Бара и Бунзена, эквивалент (водороду) Yt равен 31, по Делафонтену 29, по Клеве 30, а по предполагаемому мною месту Yt он = $^{88}/_3$ = 29,3. Эрбию Бунзен и Бар дают эквивалент 56, Клеве 57, а по тому месту, которое ему должно дать в III группе, он должен иметь (если ему свойственно это место) атомный вес Er = 178, и потому его эквивалент будет около $^{178}/_3$ или около 59.

Церий характеризуется тем в своих соединениях, что его обыкновенная окись или закись Ce^2O^3 легко переходит в высшую степень соединения с кислородом CeO^2, при чем буреет и желтеет и в безводном состоянии, т. е. после прокаливания, не растворяется ни в слабой азотной кислоте, ни в других водных кислотах, а растворяется только в крепкой серной кислоте, образуя желто-красный раствор, в котором часть церия находится в состоянии высшей степени окисления, легко отдающей свой кислород, подобно окиси марганца. Водная закись церия Ce^2O^3 в присутствии щелочей окисляется хлором, образуя вышеупомянутую степень соединения CeO^2, тогда как лантан этого не производит, и его окись не дает такой высшей степени соединения, и потому при упомянутой обработке хлором лантан остается в растворе, церий же выделяется из раствора. Прокаленная окись **лантана**, нерастворимая в воде, растворяется весьма легко в слабой чистой азотной кислоте. Зависит это от того, что лантан не дает высшей степени соединения, какую дает церий, подобно тому, например, как магний не дает высшей степени соединения, тогда как марганец такую высшую степень соединения образует. Окись лантана дает соли бесцветные, легко кристаллизующиеся, есть основание энергическое, очень сходное с закисью церия. **Дидимий** дает, повидимому, как церий, высшую степень окисления, но должно быть очень непрочную. Его гидрат розового цвета, отличается очень легко от бесцветного гидрата лантана и таково же отличие лантановых солей от дидимовых; соли дидимия розового цвета. Отличить лантан от дидимия очень легко на основании не только этого свойства, но и того, что растворы солей дидимия обладают замечательным свойством поглощать некоторые лучи света, вследствие чего дают особый спектр поглощения, чего не производят соли лантана, так что этим весьма чувствительным способом можно пользоваться при разделении каким-либо способом соединений лантана от дидимия. Чтобы узнать присутствие солей дидимия, достаточно иметь хотя слабый раствор этих солей и в обыкновенной стклянке или в пробирной трубке поставить такой раствор пред щелью объективной трубки спектрального снаряда, дающего какой-либо непрерывный спектр, например, от горящей свечи. Тогда лучи света, проходя чрез раствор дидимия, дают спектр поглощения, а потому в непрерывном спектре оказываются черные линии, до того вовсе в нем не существовавшие. Из этих черных линий особенно замечательны своею резкостью две: одна, находящаяся недалеко от места желтой линии натрия, а именно по направлению в оранжевой части спектра, а другая помещается в зеленой части спектра. Разделение лантана от дидимия основывается, между прочим, на свойстве раствора сернолантановой соли, насыщенного при 7°, выделять значительное количество этой соли при нагревании до 40°, что свойственно дидимию только в малой мере, и потому, имея смесь сернокислых солей обоих металлов, ее можно разделить, повторяя вышеуказанное разделение несколько раз. Дидимий осаждается аммиаком из раствора солей раньше лантана. Церий можно также, по некоторым показаниям, отделить от лантана и дидимия в виде хромовых солей, смешивая окиси церитов с хромовой кислотой и накаливая такую смесь около 115°. При обработке водой церий остается в нерастворимом состоянии, лантан же и дидимий переходят в раствор. Из церитов наиболее исследован сам церий. Из хлористого церия, смешанного с хлористым калием и нашатырем, Велер получил при действии натрия **металлический церий**. Этот последний имеет вид серого металла, с оттенком промежуточным между железом и свинцом. Металл этот мягок, как свинец, удельный вес его при 12° 5,5; при накаливании он окисляется, а в порошкообразном виде загорается даже при слабом нагревании. Воду он разлагает только при температуре кипения — и то весьма слабо, но из кислот весьма легко выделяет водород; крепкая же азотная кислота дает бурую его окись. Окись церия, как сказано уже выше

способна окисляться, особенно в водном состоянии или при прокаливании. Образующаяся при этом окись имеет состав CeO^2. Все растворы, заключающие вышеназванную высшую степень окисления церия, способны с соляной кислотой выделять хлор и давать соединения, заключающие соль закиси церия Ce^2O^3. Поэтому соединения бурой окиси церия легко перевести в нормальное состояние окиси церия. Должно заметить, что все растворы, заключающие бурую окись, действуют сильно окислительным образом: переводят, например, соль закиси марганца в перекись ее, хромовую окись в хромовую кислоту, из иодистого калия вытесняют иод, из сернистого водорода выделяют серу и т. д., чем доказывается большое непостоянство этой высшей степени окисления; безводная окись церия CeO^2 в виде бурой закиси очень постоянна в отдельном состоянии. Из раствора солей церия, напр., Ce^2Cl^3, аммиак выделяет белый осадок гидрата закиси церия, желтеющий на воздухе. Этот осадок в избытке щелочи растворим, так же как и осадок, производимый в солях церия углещелочными солями. Заметим, для характеристики церия, что фтористый церий не растворим в воде, а хлористый церий не летуч, что показывает опять сходство этого металла со щелочноземельными металлами. Так как эквиваленты La и Di очень близки (= 47 и 48), то, судя по соображениям подобным тем, какие выше развиты для церия, надо думать, что окись La имеет иную формулу, чем окись дидимия, а место им обоим есть в III и IV группах, если одной окиси придать состав R^2O^3, напр., Di^2O^3, а другой состав RO^2, напр., LaO^2, тогда атомный вес одного, напр., Di, будет = около 140, а другого, вероятно La, будет около 180, как и принято в нашей таблице элементов.

Глава XIX — Платина и ее спутники: палладий, родий, рутений, иридий и осмий

Стр. 796. Примечание

... Если под понятие об атомности подводить, как то делают многие, только прочные соединения (так и нашатырь иные не считают атомным соединением), то придется сказать, что атомность платиновых элементов = 0, так как они легко теряют частицы соединяющегося с ними галоида.

Журнал Русского Химического Общества и Физического Общества т. V, в. 3, отд. I, 1873 г. Стр. 119—130.

XVII

ИЗ ЛАБОРАТОРИИ С.-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

64. О ПРИМЕНИМОСТИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА К ЦЕРИТОВЫМ МЕТАЛЛАМ

Ответ на статью Раммельсберга [1]

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 [2] 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 corpsà serier, 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 элементов вовсе не было оснований при установлении их атомного веса. Так пришлось изменить атомные веса In, Ur, Th, Ce, La, Di, Yt, Er. Для индия изменение подтвердилось определениями теплоемкости, сделанными Бунзеном и мною. Для тория уже прежде вы-

---

[1] Berl. Ber. VI, 84.

[2] Подробная статья об этом предмете помещена мною в Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie 1871, VIII Suppl., p. 133, а ранее того те же понятия развиты в статьях Журнала Русского Химического Общества и в моем сочинении «Основы Химии».

сказывалось (Делафонтеном и Хидениусом) то самое требование изобразить окись как ThO^2, какое следует по закону периодичности. Для урана я предложил формулу 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 [1] изменение в величине атомного веса церия, а также дидимия и лантана. Так как толкование фактов, принятое Р—ом, я считаю недостаточным и даже ошибочным, так как Р. не указывает средства иным способом кроме моего примирить факты, относящиеся к церию, с законом периодичности и так как я считаю закон периодичности истинным, то и отвечаю Раммельсбергу, разбирая все без изъятия его доказательства и замечания. [2]

Возражения Р. сосредоточиваются на разборе состава солей окиси церия. Он утверждает, что приняв новый пай Ce = 138 и изобразив закись Ce^2O^3 и окись CeO^2, все-таки приходится признавать не только промежуточную окись $Ce^5O^9 = Ce^2O^3 3CeO^2$ (при прежнем пае Ce = = 92 это есть Ce^5O^6), но еще и более высокую окись Ce^{10}-O^{21} (при прежнем пае Ce^5O^7), а это разрушает мое воззрение, по которому Ce принадлежит к IV группе, и потому CeO^2 есть высшая степень окисления. Возражение основывается на разборе анализов *двух* кристаллических солей, изученных Раммельсбергом (Pog. An. 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.

Окись Ce^5O^9 Раммельсберг принимает в оранжевой хорошо кристаллизующейся серно-цериевой 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 и 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. p. Ch. 107—8—86) и Раммельсберга, также и в том, что формула Р.

---

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

[2] Считаю не излишним сказать, что Генр. Розе не предлагал изменить атомный вес церия и что в его заметке (Analyt. Chemie 6 Aufl. I, 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 поныне Раммельсберг и другие. Я буду называть высшую степень окисления, CeO при Ce = 92 *или* Ce^2O^3 при Ce = 138 — закисью, а высшую степень окисления, Ce^3O^4 при Ce = 92 или CeO^2 при Ce = 138—окисью. Замечу еще, что я сам подал повод сомнения в установке новых атомных весов Ce, La, Di, поставивши в таблице элементов (Lieb. Ann. l. c. Bemerkungen zu Tabelle I) *про* ними вопросительный знак, и сделав замечания на стр. 189, но ныне я в атомном весе Ce не сомневаюсь.

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 Ce = 92:

окись Ce^2O^3	Ce^5O^8	Ce^6O^7
Герман 1843	Раммел. 1859	Герман 1865
$Ce^3(SO^4)^3 9H^2O$	$3Ce(SO^4)$ $Ce^2(SO^4)^3$ } $18H^2O$	$4Ce(SO^4)$ $Ce^2(SO^4)^3$ $2H^2(SO^4)$ } $25H^2O$

Ce^7O^8	Ce^5O^6
Цшише 1869	Раммел 1873
$5Ce(SO^4)$ $Ce^2 \cdot SO^4)^3$ $H(SO^4)$ } $26H^2O$	$3Ce(SO^4)$ $Ce^2(SO^4)^3$ } $21H^2O$.

Первая из этих формул невозможна при новом пае Ce = 138, потому что содержит окись выше CeO^2 (= Ce^3O^4 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 году Р. определил по 11 раз количество CeO^2 и того кислорода, который выделяется при переходе окиси 2 CeO^2 в закись Ce^2O^3, а в 1873 г. 6 раз определил количество $Ce^2(SO^4)^3$, 1 раз CeO^2 и 2 раза кислород. Разноречия есть, но незначительные и то преимущественно в кислороде, которого количество оказалось колеблющимся от 0,81 до 1,16. Среднее по анализам 1859 года 39, 25 CeO^2 и 0,95 кислорода, а в 1873 году (рассчитывая из сернокислой соли) 40,03 CeO^2 и 0,98 кислорода. В обоих случаях отношение $CeO^2 : O = 100 : 2,18$, 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 $Ce^2O^3 2CeO^2$ 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 $Ce^5O^9 = Ce^2O^3 3CeO^2$ Раммельсберга более простой, предлагаемой мною, нет никакого основания. Притом предлагаемая мною окись согласна с формулой и данными Германа. Когда состав окиси

* [Т. е. кристаллизационной. *В. К.*].

утвержден $Ce^2O^3Ce^2O^4$, состав соли, если ее счесть нормальною, понятен [1] сам собою по отношению к серной кислоте: $Ce^2O^3(SO^3)^3Ce^2O^4(SO^3)^4$. По отношению же к воде необходимо довольствоваться тем, что по остатку анализов 1859 года требуется 25,33% воды, да тем, что Цшише нашел прямо 23,57 воды, а эти числа отвечают ближе всего:

$$\left.\begin{matrix}Ce^2(SO^4)^3\\Ce^2(SO^4)^4\end{matrix}\right\} 24H^2O, \text{ при } Ce = 138, \text{ а если } Ce = 92, \left.\begin{matrix}3Ce(SO^4)\\Ce^2(SO^4)^4\end{matrix}\right\} 24H^2O.$$

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

Итак, описанная соль нисколько 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 предшествующею солью, испытать справедливость или неверность прежнего и нового воззрения, и это здесь тем важнее, что 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, при чем при испарении выделяется желтая соль, трудно растворимая, и другая оранжевая, хорошо кристаллизующаяся, которая, по Раммельсбергу, составлена

$$Ce = 92\ \left.\begin{matrix}CeSO^4\\2Ce^2(SO^4)^3\\9Am^2SO^4\end{matrix}\right\} 12H^2O, \text{ т. е. при } Ce = 138\ \left.\begin{matrix}Ce^{10}O^{21}(SO^3)^{21}\\27Am^2SO^4\end{matrix}\right\} 36H^2O.$$

Состав этот при новом пае не только невероятен по сложности, но и невозможен, потому что здесь содержится окись $Ce^{10}O^{21}$ более богатая кислородом, чем CeO^2 — высшая степень окисления. Этот-то состав и эта сложность и составляют главную опору возражений Раммельсберга против 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 году. Сперва получено из четырех анализов среднее 21,84 CeO^2 и в двух анализах 1,28 кислорода, ныне получено 36,34 $Ce(SO^4)^3$, следовательно, 21,91 CeO^2. В среднем 21,85 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 наблюденного кислорода = 1,28 — 1,03 = 0,25% *находится в пределе погреш-*

[1] Впрочем по отношению к серной кислоте анализы ближе всего выразятся формулою $Ce(SO^4)^26H^2O$, ибо она требует 36,5 SO^3, а анализ дал 36,4.

ности наблюдения. Действительно, число 1,28 получено из двух наблюдений (Ann. Pogg. 108, p. 59), а в других случаях, где есть большее 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.

$$\left.\begin{matrix} Ce(SO^4)^2 \\ 3Am^2SO^4 \end{matrix}\right\} 4H^2O.$$

Эта [1] формула вполне удовлетворяет составу, наблюденному Раммельсбергом, как видно из прилагаемого полного сличения.

Найдено Раммельсбергом, средний результат анализа		Ce = 92			Ce = 138	
		По формуле Раммельсбер.	$\left.\begin{matrix} CeSO^4 \\ 2Ce^2(SO^4)^3 \\ 9Am^2SO^4 \end{matrix}\right\} 12H^2O$		По формуле моей	$\left.\begin{matrix} Ce(SO^4)^2 \\ 3Am^2SO^4 \end{matrix}\right\} 4H^2O$
		Следует быть	Разность: выч. — найд.		Следует быть	Разность выч. — найд.
Am^2O	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	22,31	— 0,49		21,30	+ 0,55
H^2O	8,97 [2]	8,52	+ 0,20		9,02 [3]	— 0,05
			сред. = ± 0,47			сред. = ± 0,27

Из этого сопоставления ясно, что моя формула не только проще Раммельсберговой, но и вдвое точнее ее выражает результат анализа. Уверенность возрастает еще потому, что соли окиси церия вообще разлагаются водою и потому можно ждать больше CeO^2 в соли кристаллизованной из воды, а не меньше, как то вышло у Раммельсберга, а для NH^3 вероятнее ждать потери, чем прибыли, как то вышло у Раммельсберга. Эта прибыль в NH^3 тем невероятнее, что три сделанных анализа все дали больше того, что требует формула Раммельсберга. Словом, главная опора возражений Раммельсберга — рассматриваемая соль — говорит больше в пользу CeO^2, 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.

---

[1] А не формула с $3H^2O$, о которой говорит Раммельсберг. Berl. Ber. VI — 86.

[2] Количество воды по остатку.

[3] В эксикаторе теряет 6,7% воды, т. е. ровно 3 пая из 4. Согласие моей формулы с данными Р. еще более возрастает, если принять Ce = 140 (Lieb. Ann. Sup. VIII—187), ибо тогда вычисляется: 19,5 Am^2O, 50,0 SO^3, 21,5 CeO^2 и 9,0 H^2O, сред. погрешность = ± 0,18.

Затем не остается вновь ни одной соли с высшим окислом, чем CeO^2, а потому окисел Ce^2O^3 при Ce=92 или Ce^4C^9 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 3 классам:

I. *Соли закиси*: Ce^2X^6 или CeX^3. Бесцветны, если нет других красящих окислов, окислительно не действуют, если нет подмеси других окислителей, отвечают закиси Ce^2O^3 (прежней CeO). Многие простые $Ce^2(SO^4)^3 + 4 — 9H^2O$; $Ce^2(NO^3)^6 12H^2O$ и двойные соли $Ce^2R^3(NO^3)^{12}\ 24H^2O$,[1] где R = Zn, Mg, Ni, Mn, $CeK(SO^4)^2H^2O$,[2] $CeK^3(SO^4)^3$[3] и др. хорошо исследованы и несомненны.

II. *Соли закиси и окиси* состава $Ce^2X^6Ce^2X^8$, 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 чрез выделение части кислорода. Вышерассмотренная соль $Ce^4(SO^4)^7 24H^2O$ относится сюда.

III. *Соли окиси* Ce^2X^8 или CeX^4 отвечают окиси CeO^2 (прежней — Ce^3O^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 $Ce^2O^2X^4$, $Ce^2O^3X^2$ и др., ибо CeO^2 есть основание слабое. Многие соли несомненны; желтая соль Германа и Раммельсберга $Ce(SO^4)^2 4H^2O$, желтая двойная аммиачная соль $Ce^2(SO^4)^4 3Am^2SO^4 4H^2O$, вышеразобранная бурая легче растворимая соль и др.

Таким образом разрешается вся та запутанность состава цериевых солей, какую признают прежние исследователи и вместе с ними Раммельсберг. Под указанные типы подходят все изученные Раммельсбергом и другими соединения церия. Посвятив разбору 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 ряде периодической системы) не отвечает его атоманалогиям. Эти замечания предполагают уже согласие с системою, что для меня важнее частностей и что дает мне право ждать, при отрицании моего мнения, указания другого более соответственного места церия в системе, но этого Раммельсберг не делает, а при прежнем атомном весе церия ему нет места в системе (Lieb. Ann. Supp. VIII), поэтому дальнейшие возражения Раммельсберга сами в себе носят задаток непрочности, что видно и при подробном их разборе. Другой ряд замечаний Раммельсберга

---

[1] Тип солей — весьма хорошо кристаллизующихся; по способности кристаллизоваться — это соли равные квасцам.

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

[3] Эта соль равна предшествующей с заменою воды K^2SO^4, подобно тому как в $ZnSO^4 7H^2O$ пай воды заменяется K^2SO^4.

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 восстановляет 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:

IV группа, четные ряды { TiO^2, ZrO^2, CeO^2, LaO^2, ThO^2.

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 $CuCl^2$, $TlCl^3$, $PtCl^4$, но дает, как они, низшее, более прочное соединение $CeCl^3$, отвечающее закиси; точно так Mn^2O^3 и MnO^2 выделяет с HCl хлор, образуя соль закиси. [1] Сверх того Раммельсберг выставляет на вид, что $LaCl^4$ не летуче, тогда как RCl^4 вообще летучи, на что достаточно напомнить, что SiF^4 есть газ, а другие RF^4, например, ZrF^4, вовсе не летучи. В ответ на то, что LaO^2, Ce^2O^3 разлагают раствор нашатыря, чего не делают другие R^2O^3, RO^2 — достаточно ответить ссылкою на историю бериллия и на те замечания, которые приведены мною в Ann. der Ch. u. Pharm. Supp. Band VIII, p. 172.

Наконец Раммельсберг вновь поднимает вопрос об изоморфизме окисей дидимия Di^2O^3 и кадмия CdO, окиси церия CeO^2 и магнитного железняка Fe^3O^4 и на основании этого отрицает возможность придать окиси дидимия формулу Di^2O^3, а окиси церия CeO^2 или требует, чтобы киновари была дана формула Hg^2S^3. Против 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 хоть 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,

[1] Надо ждать более прочного CeF^4, как MnF^4, и этот CeF^4 вероятно дает двойные соли, такие же как Zr, Th.

$R^2WO^2F^4$ 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, [1] изобразив $Di^2(SO^4)^3\ 8H^2O$ и $Cd^3(SO^4)^38H^2O$, опять увидим сходство. и кто же может поручиться за то, что окись церия действительно имеет частичный вес CeO^2, а не Ce^nO^{2n}? Если $CaCO^3$ и K^2ZrF^6 изоморфны, при чем эквивалентные количества Ca — K^2 и O^3 — F^6 заместили друг друга, то почему же не быть изоморфизму между эквивалентными количествами Di^2 и Cd^3, ибо оба отвечают H^6? 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 (см. Zschische, J. f. p. 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 магнезии и других и 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? Цшише показал, что эти двойные соли суть соли закиси с *подмесью* солей окиси. Это ныне (Berl. Berichte 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, потому что мне удавалось очищать лантан от дидимия, кристаллизуя двойную азотно-аммиачную соль лантана, дидимий 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. [2]

По соображениям вышеизложенным я отрицаю значение возражений Раммельсберга и думаю, что факты, им самим доставленные

---

[1] Это отношение подобно отношению TiO^2 и WO^3 или Ta^2O^5 и W^2O^6 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.

[2] 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.

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 (напр., Ce^2O^3, если Ce = 92, при новом пае Ce = 138, Ce^4O^9), не существуют. 4) Новые атомные веса: Ce = 140 (138?), Di = 138? и 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 (напр., $CaCO^3$ и K^2ZrF^6, $FeNb^2O^6$ и $FeWO^4$, NH^4X и KX), то существование изоморфизма между Ce^2O^4 и Fe^3O^4 или между $Di^2(SO^4)^38H^2O$ и $Cd^3(SO^4)^38H^2O$ 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 цериевых солей, ни скудные сведения об изоморфизме не противоречат новому 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 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 предела. Это основное положение и заставило меня в подробности разобрать возражения, представленные Раммельсбергом.

Февраль, 1873 г.

Annalen der Chemie und Pharmacie. Neue Reihe. Band XCII, 1873. Стр. 45 — 63.

XVIIa

О ПРИМЕНИМОСТИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА К ЦЕРИТОВЫМ МЕТАЛЛАМ[1]

Ответ Д. Менделеева

(Получено 19 апреля 1873 г.)

[В немецком журнале вышеприведенная статья [1] напечатана с добавлением к фразе:

«Другая соль, выставленная Раммельсбергом, ... состав именно той соли [1] не подходит под мое представление, если формула Раммельсберга верна. Соль эта получается при смешении раствора сернокислой соли : Am^2SO^4, при чем при испарении выделяется желтая соль трудно растворимая * и другая....»

следующего примечания]:

* По Раммельсбергу $2(CeSO^4)$, $Ce^2(SO^4)^3\ 4(Am^2SO^4)4H^2O$ (Ce = 92). Средняя разница между найденной и вычисленной величинами = = ± 0,57. Следующая формула $3(Am^2SO^4)2(CeS^2C^8)3H^2O$ (Ce = 138) точнее выражает состав этой соли, так как средняя разница между вычисленными и найденными числами составляет ± 0,28, и устанавливается простое соотношение этой соли к оранжево-красной. Обе отличаются друг от друга тем, что в одной больше H^2O, а в другой — $Ce(SO^4)^2$, т. е. оранжево-красная содержит вдвое больше $Am^2(SO^4)^3$ по сравнению с желтой. Желтая растворима труднее, так как в ней больше $Ce(SO^4)^2$. Однако, возможно, что последняя как оранжево-желтая двойная соль и сернокислая окись церия содержит не $3H^2O$, но $4H^2O$.

В анализах Раммельсберга содержание воды высчитано как остаток (5,43%). Формула с $4H^2O$ требует 6,38%, а с $3H^2O$ — 4,87% воды. Таким образом только более широкие исследования разрешат этот вопрос.

---

[1]) Стр. 237 и сл. этого тома.

Журнал Русского Химического Общества и Физического Общества, т. V, отд. I, вып. 4, 1873 г. Стр. 135.

XVIIб

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Химического Общества

1 марта 1873 г.

... Д. Менделеев сообщил, в ответ на статью Раммельсберга, [1] о применимости периодического закона к ceритовым металлам, при чем из анализов Раммельсберга вывел состав соли $Ce(SO^4)^2\ 3Am^2SO^44H^2O$, подтверждающий предложенное М. изменение в весе атома церия, а не служащий тому противоречием, как утверждает Раммельсберг.

---

[1] Berl. Ber. 6, 84.

Журнал Русского Химического Общества и Физического Общества, т. VII, отд. I, вып. 9, 1875 г. Стр. 316—317.

XVIII

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Химического Общества

6 ноября 1875 г.

Д. Менделеев обратил внимание на то, что элемент, открытый недавно Лекок де-Буабодраном [1] и названный им галлием, как по способу открытия (спектром от искр), так и по свойствам, до сих пор наблюденным, совпадает с долженствующим существовать экаалюминием, свойства которого указаны четыре года тому назад [2] и выведены Менделеевым на основании периодического закона. Если галлий тождествен 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.

---

[1] Comptes rendus, 81, 493.
[2] Ж. Р. Х. О., 1871, III, 47.

Журнал Русского Химического Общества и Физического Общества, т. VII, отд. I, вып. 9, 1875 г. Стр. 337

XVIIIa

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Физического Общества

4 ноября 1875 г.

Д. И. Менделеев обратил внимание Общества на весьма удобный способ, которым Лекок де-Буабодран недавно открыл новый металл галлий и который дает возможность подвергнуть спектральному исследованию малые количества растворов. Открытый металл вероятно есть один из тех (экаалюминий), свойства которых указаны г. Менделеевым в «Хим. Журнале» 1871 г., стр. 47, на основании замеченной им периодической зависимости между свойствами и весами атомов элементов.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Paris. LXXXI, 1875. Стр. 969 — 972.

XVIIIб

ЗАМЕТКА ПО ПОВОДУ ОТКРЫТИЯ ГАЛЛИЯ

В 1869 г. [1] я установил следующий закон, названный периодическим: «*Свойства простых тел, состав их соединений и свойства последних являются периодическими функциями атомных весов*». Из числа возможных приложений этого закона приведу только следующие:

1. Этот закон является основой полной системы элементов.

2. Периодический закон требует изменения атомных весов нескольких металлов, пока еще недостаточно изученных.

	Атомные веса металлов и формулы их окислов		
	Прежде принятые величины	Величины, предложенные мною	
Индий	75 InO	113 In^2O^3	Теплоемкость индия, определенная с одной стороны Бунзеном, а с другой мною (*Bulletin de l'Académie de Saint Pétersbourg*, VIII, 45), подтвердила правильность изменения.
Уран	120 U^2O^3	240 UO^3	Раммельсберг и Роско (*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, V, 1003 и VII, 1131) приняли мое предложение.
Церий	92 CeO Ce^3O^4	138 Ce^2O^3 CeO^2	Теплоемкость металла (*Bulletin de l'Académie e. Saint Pétersbourg*, VIII, 45) и состав его солей (*Lieb. Ann.*, CLXVIII, 46) подтвердили мое предположение.
Торий	116 ThO	232 ThO^2	Хиденинус и Деляфонтен предложили до меня такое же изменение.
Иттрий	60 YO	90 Y^2O^3	Клеве (см. *Berichte er Deutschen Chemischen Gesselischaft*, VIII, 129) приняли мои формулы R^2O^3.
Эрбий	114 ErO	171 Er^2O^3	
Дидимий? или Лантан?	приблизительно 92 RO	138 R^2O^3	

[1] *Журнал Русского Химического Общества*, I, 60. Периодический закон применен в т. II (1870—71) моего сочинения (по-русски) «*Основы Химии*». Наиболее полная статья по этому вопросу помещена в Liebig's Annalen (Supplement, Band VIII, 133, 1871) в переводе Вредена.

	Первая группа	Вто ая группа	Третья группа	Четвертая группа	Пятая группа	Шестая группа	Седьмая группа	Восьмая группа
Ряды	R^2O	RO	R^2O^3	RH^4 RO^2	RH^3 R^2O^5	RH^2 RO^3	RH R^2O^7	(R^2H) $(RO^4$
1 . .	1H							
2 . .	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
3 . .	23 Na	24 Mg	27 Al	28 Si	31 P	32 S	35 Cl	
4 . .	K 39	Ca 40	? 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56, Co 59, Ni 59, Cu 63
5 . .	(63 Cu)	65 Zn	68 ?	72 ?	75 As	78 Se	80 Br	
6 . .	Rb 85	Sr 87	Yt 88	Zr 90	Nb 94	Mo 96	? 100	Ru104, Rh104, Pl106, Ag108
7 . .	(108 Ag)	112 Cd	113 In	118 Sn	122 Sb	125 Fe	127 J	
8 . .	Cs 133	Ba 137	? Di 138	Ce 140	„	„	„	„ „ „ „
9 . .	„	„	„	„	„	„	„	
10 . .	„	„	Er 178	? La 180	Ta 182	W 184	? 190	Os195, Ir197, Pt198, Au199[1]
11 . .	(199 Au)	200 Hg	204 Tl	207 Pb	208 Bi	„	„	
12 . .	„	„	„	Th 231	„	U 240	„	„ „ „ „

[1] В французском оригинале видимо опечатка, так как Os, Ir, Pt, Au переставлены в 8-ой ряд.

3. Периодический закон указывает на пропуски, существующие в системе известных элементов, и позволяет предусмотреть свойства неизвестных элементов, а также и их соединений. Например, имеются пропуски в группах III и IV пятой серии. Я назвал элементы, которые остается открыть, *экаалюминием* El и *экасилицием* Es.

Свойства экаалюминия, согласно периодического закона, должны быть следующими. Его атомный вес будет El = 68, формула окиси El^2O^3, соли будут иметь формулу ElX^3. Так, например, хлористое соединение (единственное?) экаалюминия будет $ElCl^3$, т. е. оно даст при анализе 39% металла и 61% хлора и будет более летучим, чем $ZnCl^2$. Сернистое El^2S^3 или оксисернистое $El^2(S,O)^3$ будет осаждаться сероводородом и окажется нерастворимым в сернистом аммонии. Металл легко будет получить восстановлением; плотность его окажется 5,9 и, следовательно, атомный объем 11,5; он будет почти нелетуч, но будет плавиться при низкой температуре, на воздухе не будет окисляться, но при накаливании докрасна будет разлагать воду. Окись El^2O^3 будет иметь плотность около 5,5; она должна будет растворяться в сильных кислотах, образовывать аморфный гидрат, нерастворимый в воде, но растворяющийся в кислотах и щелочах. Окись экаалюминия будет образовывать нейтральные и основные $El^2(OH,X)^6$ соли, но не кислые соли; квасцы $ElK(SO^4)^2\ 12H^2O$ будут более растворимы ,чем соответствующая алюминиевая соль, и будут труднее кристаллизоваться.

В виду того, что основные свойства у El^2O^3 более сильно выражены, чем у Al^2O^3, но слабее, чем у ZnO, нужно ожидать, что он будет осаждаться углекислым барием. Летучесть и прочие свойства солеобразных соединений экаалюминия будут средними между алюминием и индием, и поэтому, вероятно, что искомый металл будет открыт спектральным анализом, как были открыты индий и таллий.

Эти особенности экаалюминия были получены (Журнал Русского Химического Общества 1871, III, 47) из его места в периодической системе элементов:

Серии	2-я группа	3-я группа	4-я группа	5-я группа
3	Mg	Al	Si	P
5	Zn	El	Es	As
7	Cd	In	Sn	Sb

Следует кроме того заметить, что до открытия периодического закона было невозможно предсказать существование элементов, которые еще не открыты, и определить их свойства.

Лекок де-Буабодран, прилагая свой новый прием спектрального анализа, только что сообщил (Comptes Rendus, стр. 493) о присутствии в цинковой обманке из Пьеррфитта (Пиринеи) нового металла, названного им *галлием*. Способ его открытия, прием выделения (осаждение H^2S до цинка) и некоторые из описанных свойств (осаждение при помощи $BaCO^3$, растворимость гидрата в аммиаке, степень летучести и т. д.) заставляют предполагать, что новый металл не что иное, как

экаалюминий. Если последующие исследования подтвердят тождество свойств, которые я только что перечислил для экаалюминия, со свойствами галлия, то это будет поучительным примером полезности периодического закона.

Нужно надеяться, что открытие экасилиция Es = 72 (EsO^2), предполагаемые свойства которого описаны в журнале Либиха (Supplement, VIII, 171), будет скоро осуществлено. Его нужно искать прежде всего вместе с мышьяком и титаном.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ,

основанная на их атомном весе и химическом сходстве

(Основы химии, 3-ье издание, 1877 г. Стр. XII)

Группы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Ряды	R^2O	RO	R^2O^3	RH^4 RO^2	RH^3 R^2O^5	RH^2 RO^3	RH R^2O^7	(R^2H) Водородные соединения (RO^4) Высшие кислородные соединения
1	1 H	—	—	—	—	—	—	
2	Li 7	Be 9,4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
3	23 Na	24 Mg	27,3 Al	28 Si	31 P	32 S	35,5 Cl	
4	K 39	Ca 40	? 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe56, Co59, Ni59, Cu63
5	(63 Cu)	65 Zn	68 Ga	72 ?	75 As	78 Se	80 Br	
6	Rb 85	Sr 87	Yt 88	Zr 90	Nb 94	Mo 96	? 100	Ru104, Rh104, Pl106, Ag108
7	(108 Ag)	112 Cd	113 In	118 Sn	122 Sb	125 Te	127 J	
8	Cs 133	Ba 137	La? 138	Ce 139	Di? 142?	—	—	
9	—	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	Er 175	? 180	Ta 182	W 184	? 190	Os193, Ir19?, Pt197, Au197
11	(197 Au)	200 Hg	204 Tl	207 Pb	208 Bi	—	—	
12	—	—	—	Th 234	? 237	U 240	—	

Основы Химии, 3-ье издание, 1877 г. Часть I — предисловие, часть II — гл. XXVII и XXXI

XIX

ВЫПИСКА ИЗ 3 ГО ИЗДАНИЯ ОСНОВ ХИМИИ

[В 3-ем издании Основ Химии, вышедшем в 1877 г., через год после открытия галлия — экаалюминия, Д. И. изменил предисловие, из которого здесь приводятся 2 выписки, касающиеся основных вопросов строения вещества, и главы, в которых Д. И. впервые в курсе подробно излагает свой закон:

Стр. VI—VII	Предисловие, отрывок 1-й. Об оправдании периодического закона изменением атомного веса Ce, U, In и открытием галлия.
Стр. IX—X	Предисловие, отрывок 2-й. Формы соединений и вес атома—основы классификации.
Стр. 840—861	Сходство элементов и их система.
Стр. 926—927	Экаалюминий = галлий. *В. К.*]

Предисловие

Отрывок 1-й, стр. VI—VII

... Общий строй нашей науки, в том виде, как я его понимаю и стараюсь излагать, заключает в себе задатки еще большего, далекого и существенного развития. Вся прелесть и все особенности юности — видны в химии. Ее поле деятельности ясно определилось, знают уже, как и куда итти, идут без страха и с уверенностью в успех; а между тем верная дорога еще не известна, еще недостает общего связующего начала, дающего силу, свойственную зрелости. Знания, относящиеся к количественной стороне химических превращений, далеко определили изучение качественных отношений. Связь этих двух сторон, по моему мнению, составит нить, долженствующую вывести химиков из лабиринта современного, уже значительного, но отчасти одностороннего запаса данных. Такая связь лежит в основе той системы элементов, которой подчинено все мое изложение. Когда (в 1869 г.) я предлагал ее в первом издании этого сочинения, во мне еще не было полной уверенности в общей применимости основного начала, выражаемого словами: *свойства атомов и частиц зависят прежде всего от их массы.* Теперь эта уверенность родилась. В 1871 году,[1] исходя из основных положений системы, приведенной в конце этого предисловия, я ука-

[1] В статьях, помещенных в журнале Русского Химического Общества и в Анналах Либиха.

зал на некоторые новые следствия, до тех пор не предвиденные. Надо было изменить атомные веса некоторых элементов, а именно — цериевых, урана, индия. Последующие исследования несомненно подтвердили это следствие. С другой стороны, указанный закон дал возможность предугадать свойства еще неизвестных элементов. В прошлом году и это следствие нашло оправдание в открытии, сделанном Лекок де-Буабодраном, металла галлия, который оказался обладающим всеми свойствами, заранее указанными мною для неизвестного еще элемента, сходного с алюминием, а поэтому предварительно названного мною экаалюминием. Убедившись в правдивости основного начала, я провожу его в этом издании строже, чем было в двух предшествующих. Но все же я понимаю, что истинный путь дальнейшего развития нашей науки еще не найден, что скоро в ней должно ждать больших изменений. И мне желательно, по мере моих сил, при помощи предлагаемого сочинения возбудить в наших начинающих, молодых и свежих силах то упорное стремление к научным завоеваниям, которое составляет один из вернейших признаков наступившего народного развития.

Отрывок 2-й, стр. IX—X

При всем разнообразии возможных ныне гипотетических представлений в химии, всякие обобщения сводятся в наше время на следующий прием: свойства тел (простых и сложных) изучаются в зависимости от элементов, содержание которых в них признается, а затем (индуктивным путем) изучаются, определяются или отыскиваются коренные свойства самых элементов и на основании их угадываются (путем дедукции) свойства простых и сложных тел, в которые входят элементы. Вся сущность теоретического учения в химии и лежит в отвлеченном понятии об элементах. Найти их коренные свойства, определить причину их различия и сходства, а потом, на основании этого, предугадать свойства образуемых ими тел, вот путь, по которому наша наука твердо пошла со времен Лавуазье, и еще не мало остается сделать здесь, и еще много поводов к разноречию в миросозерцании, построенном на основании этого представления. Главный интерес химии — в изучении основных качеств элементов. А так как их природа нам еще вовсе не известна и так как для них мы поныне твердо знаем только два измеряемые свойства: способность давать известные формы соединения [1] и их свойство, называемое весом атома, то остается только один путь к основательному с ними ознакомлению,— это путь сравнительного изучения элементов на основании этих двух свойств. Легко видеть, и это выражено в таблице, приложенной в конце

[1] Это называют также атомностью элементов, но так как с этим понятием соединяется ряд иных представлений (постоянство форм, разделение соединений на атомные и частичные, связь элементов определенным числом сродств и т. п.), которые мы считаем неудовлетворительными, то мы и употребляем, для избежания двусмыслия, вместо слова «атомность» то — название формы соединений, то — понятие эквивалентности.

этого предисловия, что способность давать те или другие формы соединения находится в согласии с атомным весом элементов и с качеством образуемых соединений, а потому вся сущность, вся природа элементов выражаются в их весе, то есть в массе вещества, вступающего во взаимодействие. Это можно формулировать следующим образом: физические и химические свойства элементов, проявляющиеся в свойствах простых и сложных тел, ими образуемых, стоят в периодической зависимости (образуют периодическую функцию, как говорят в математике) от их атомного веса. Изучение и сравнение атомных весов должно лечь в основание всех дальнейших построений о свойствах элементов, как я это и стараюсь воспроизвести во всем этом сочинении, и я думаю, что все сближения и сравнения элементов будут ныне очень шатки, если они не основаны на соотношениях, замечаемых между атомными весами элементов. Это легко уясняется тем общим соображением, согласным с духом физико-механических учений, что от веса атомов должны зависеть прежде всего все их свойства. Но затем рождаются невольно вопросы о том, что же такое выражает самый вес атомов, какая ближайшая причина зависимости свойств от веса, почему малое изменение в весе атомов производит известное периодическое изменение в свойствах, и целый ряд тому подобных вопросов, которых решение даже гипотетическое, по моему мнению, не под силу еще современной науке.

Глава XXVII — «Сходство элементов и система»

Стр. 840—861

... Гемиморфизм уподобляет Лоран архитектурному стилю. Так готические соборы различны во многом, но есть и сходство, выражаемое и в совокупности общих отношений и в некоторых подробностях. Очевидно, что для молекулярной механики, составляющей общую задачу многих частей естествознания, должно ждать много плодотворных следствий от дальнейшей разработки сведений о тех изменениях, какие наступают в кристаллической форме, когда состав тела подвергается известному изменению, а потому считаю полезным для молодых ученых, ищущих предмета для самостоятельных научных работ, указать здесь на обширное поле для работ, представляемое соотношением между формами и составом. Вообще та связь, которая несомненно существует между составом и свойствами, представляет научное поприще, обещающее много плодов. Собрание данных, разработка их соотношений, вывод эмпирических законов, установка гипотез, отвечающих действительности, не говоря уже о возможности создания общих теоретических начал,— все это должно привлекать к себе тех, кто хочет и может делать научные завоевания. Ныне уже обратились многие к этой области физико-химических исследований, и можно сказать с уверенностью, будет время, когда она будет занимать важнейшее место в ряду текущих вопросов науки. Притом в чисто материальном отношении — работы, подобные кристаллизованию определенных соединений и измерению получаемых кристаллов, представляют много преимуществ противу большинства других физико-химических работ, потому что требуют приборов и материалов, весьма ограниченных по числу и качеству.

Правильность и простота, выражаемые точными законами кристаллических образований, повторяются при сложении атомов в частицы. Как там, так и здесь оказывается немного форм, различных по суще-

ству, и все наблюдаемое их разнообразие сводится на немногие основные различия. Там частицы слагаются в кристаллические формы, здесь атомы—в частичные формы, или в **формы соединений**. Там и здесь из основной кристаллической или частичной формы происходят видоизменения, сочетания, комбинации. Если знаем, что калий дает соединения основной формы KX, где X есть одноэквивалентный элемент (соединяющийся с одним водорода и, по закону замещения, стр. 312 и 579, его способный заступать), то знаем состав его соединений: K^2O, KHO, KCl, NH^2K, KNO^3, K^2SO^4, $KHSO^4$, $K^2Mg(SO^4)^26H^2O$ и т. п. Не все возможные кристаллические производные формы являются в действительности. Так не всякие и частичные комбинации являются в действительности для каждого элемента. Для калия не известны: KCH^3, K^3P, K^3N, K^2Pt и тому подобные соединения, существующие для водорода или хлора.

Существует немного основных форм для сложения атомов в частицы, и большинство их нам уже известно. Означая чрез X элемент одноэквивалентный, а чрез R элемент с ним соединенный, можно заметить восемь атомных форм: RX, RX^2, RX^3, RX^4, RX^5, RX^6, RX^7, RX^8. Возьмем за X хлор или водород. Тогда для первой формы нам будут служить примерами H^2, Cl^2, HCl, KCl, NaCl и т. п. Для формы RX^2 примерами могут быть соединения кислорода или кальция: OH^2, OCl^2, OHCl, CaO, $Ca(OH)^2$, $CaCl^2$ и так далее. Для третьей формы RX^3 мы знаем представителя NH^3 и соответственные соединения N^2O^2, NO(OH), NO(OK) и т. п. Есть и другие элементы и металлы, являющиеся в такой же форме: PCl^3, P^2O^3, PH^3, SbH^3, Sb^2O^3, B^2O^3, BCl^3, Al^2O^3 и т. д. Форма RX^4 известна и между водородными соединениями. Болотный газ CH^4 и отвечающие ему предельные углеводороды C^nH^{2n+2} суть лучшие тому представители. Сюда же CH^3Cl, CCl^4, $SiCl^4$, $SnCl^4$, SnO^2, CO^2, SiO^2 и целый ряд других. Форма RX^5 также знакома уже нам, но между ее представителями нет чистых водородистых соединений. Нашатырь NH^4Cl и соответственные ему $NH^4(OH)$, $NO^2(OH)$, $ClO^2(OK)$, также PCl^5, $POCl^3$ и т. п. суть представители этой формы. В высших также нет водородных соединений, но в форме RX^6 есть еще, хотя мало, хлористые соединения WCl^6. Зато кислородных много, и между ними SO^3 есть наиболее известный. Сюда же $SO^2(OH)^2$, SO^2Cl^2, $SO^2(OH)Cl$, CrO^3 и много других — все кислотного характера. Вообще в высших формах только и есть кислородные и кислотные представители. Форму RX^7 мы знаем в хлорной кислоте $ClO^3(OH)$, сюда же относится марганцовокалиевая соль $MnO^3(OK)$. Форма RX^8 очень редка, и только осмовый ангидрид OsO^4 есть известнейший ее представитель.

Из этого обзора видно, что четыре низших формы являются и в кислородных, и в хлорных, и в водородных соединениях элементов, а четыре высших формы встречаются преимущественно между кислородными соединениями, и их нет для водородных соединений. Должно не забывать при этом, что кислород считается двуэквивалентным элементом, таким как в воде, а не одноэквивалентным, как в перекиси водорода. Это потому, что рассмотрению подлежат и преиму-

щественного интереса заслуживают **солеобразные окислы** (т. е. способные давать соли или в качестве основания, или в виде кислотного ангидрида), а они по справедливости должны быть ближе всего отнесены к воде, так как из нее образуются замещением и в нее легко переходят восстановлением.

Вышенаписанным формам отвечают следующие кислородные: R^2O, RO, R^2O^3, RO^2, R^2O^5, RO^3, R^2O^7, RO^4.

Некоторые элементы, напр. кальций и магний, дают только один солеобразный окисел, напр. MgO, соответствующий MgX^2. Но большинство элементов является в нескольких формах. Так медь дает CuX и CuX^2, или Cu^2O и CuO. Если элемент R дает высшую форму RX^n, то часто [1] существуют низшие формы RX^{n-2}, RX^{n-4} и вообще такие, которые отличаются от формы RX^n на четное число X. Так для серы известны формы SX^2, SX^4, SX^6, напр. SH^2, SO^2, SO^3. Последняя форма высшая SX^6. Форм SX^5, SX^3 вовсе нет. Но иногда являются и четные и нечетные формы для одного и того же элемента. [2] Так мы знаем для азота не только N^2O^5, N^2O^3, N^2O, отвечающие формам нечетным RX, RX^3, RX^5, но также и NO и NO^2, соответствующие RX^2 и RX^4. Для меди и ртути известны формы RX и RX^2.

Если дан элемент четноэквивалентный, то есть образующий RX^2, RX^4, RX^6, то он может дать и окислы форм нечетных, напр. форму RX^3, именно R^2O^3. Это будет промежуточный окисел между RO и RO^2. Первому отвечает гидрат $R(OH)^2$, второму $RO(OH)^2$, они оба вместе, чрез потерю воды, дадут R^2O^3. Точно так же можно ждать у элемента, дающего окислы R^2O^3 и R^2O^5, окисла промежуточного, состава RO^2. Уже по этой одной причине важнейшее качество элемента познается не по низшим, а по высшей степени окисления. Обыкновенно, притом, промежуточные формы легко распадаются на высшую и низшие. Так в N^2O^3, NO^2 мы видели способность давать соединения азотной кислоты и окись азота. По этим причинам важнейшее значение для характеристики элемента имеют высшие формы образуемых им соединений. Между водородными соединениями, сколько то до сих пор известно, есть только всегда не более как одна форма, подразумевая при этом, конечно, соединения, заключающие один атом элемента. Так углерод дает CH^4, не образуя CH^2, азот образует NH^3 и никаких других. [3] Структуристы в своих соображениях выходят исключительно из этих единичных водородных соединений, а потому для них азот есть трехатомный элемент. Но из 64-х элементов только C, N, O, F, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, Sb, Te и J, всего 14 элементов дают летучие водородные соединения, а потому, исходя из водородных соединений, нельзя сделать никакого суждения о формах остальных 50 элементов. С кислородом же соединяются все элементы, исключая фтор; кислородные соединения разнообразнее водородных по своим свойствам и в природе преобладают, а потому естественнее положить в основу изучения форм химических соединений кислородные, а не водородные соединения. Притом большинство (только не C и Si) элементов дают с кислородом более высокую форму соединений, чем с водородом и

[1] Причиною служит, можно сказать, закон симметрии, о котором упомянуто в гл. XVI, стр. 495 и на 683.

[2] Это можно сравнить с явлением неполногранных (гемиэдрических и тетартоэдрических) форм кристаллов.

[3] Уже по этому одному, равно как и на основании многих превращений, частицу перекиси водорода должно считать за O^2H^2, а не за OH. Она относится к OH^2, как C^2H^6 к CH^4. Действительно $C^2H^6 = CH^3CH^3$, так и $O^2H^2 = OHOH$, то есть перекись водорода есть гомолог воды или вода, в которой водород замещен водяным остатком, как этан C^2H^6 есть метан CH^4, в котором водород замещен остатком метана — CH^3.

другими элементами, а когда получается знакомство с высшею формою, можно уже сделать суждение и о низшей форме, но не наоборот. Конечно, в низшей форме масса элемента R, соединенного с X^n, преобладает, а потому в низшей форме качества выражаются яснее, чем в соединении того же R с большим количеством X-ов. Это особенно ясно из того, что все высшие формы имеют кислотный характер. Так все почти RO^3, R^2O^7 и даже R^2O^5 суть ангидриды кислот. Здесь, несмотря на разность элементов, присутствие большей относительной массы кислорода влияет на свойство образующегося окисла. Это подобно тому, что замена большего количества водорода хлором или остатком азотной кислоты придает всегда веществу преобладание кислотных свойств, уменьшение основных. Так анилин соединяется с кислотами и сам имеет аммиачнощелочные свойства в большей мере, чем его продукты металепсии, а хотя фенол $C^6H^5(OH)$ обладает слабыми свойствами кислоты, его продукты металепсии, напр. пикриновая кислота $C^6H^2(NO^2)^3(OH)$, ясные кислоты. Хлор и марганец, металлоид и металл, образующие в низших окислах кислотный и основный гидраты Cl (OH) и $Mn(OH)^2$, в высшем дают одинаковые кислоты: хлорную $ClO^2(OH)$ и марганцовую $MnO^3(OH)$, соли которых сходны и даже изоморфны. Тем не менее в высших формах характер элемента выступает ясно. Так таллий, как узнаем далее, в своем низшем окисле Tl^2O очень сходен с щелочными окислами, напр. с K^2O, но эти не дают солеобразного высшего окисла, как таллий, образующий Tl^2O^3, и во множестве отношений таллий оказывается резко отличающимся от щелочных металлов. Так, напр., он легко восстановляется из своих соединений и образует тяжелый металл, сходный со свинцом, к которому он близок и по величине атомного веса. Так точно ванадий в своих высших формах VX^5 очень сходен с фосфором PX^5, хром — с серою, хотя в окислах сходства не существует. Так каждый элемент, образующий несколько форм, представляет в каждой из них самостоятельные свойства и сходство с соответственными формами некоторых других элементов.

Формы солеобразных окислов суть: [1]

R^1O, соли RX, Чаще всего основания, как K^2O, Na^2O, Hg^2O, Ag^2O, Cu^2O, и если есть кислотные окислы этой формы, то очень редки и со слабыми кислотными свойствами, напр. Cl^2O.

R^2O^2 или RO, соли RX^2, простейшие основные соли R^2OX^2 или R(OH)X также почти исключительно основная форма, хотя основные свойства слабее развиты, чем в предшествующей форме. Примеры: CaO, MgO, BaO, PbO, FeO, MnO и т. д.

R^2O^3, соли RX^3, простейшие основные соли ROX, $R(OH)X^2$. Основания мало энергические, как, напр., Al^2O^3, Fe^2O^3, Tl^2O^3, Sb^2O^3, кислотные свойства также развиты слабо, напр. в B^2O^3, но иногда уже ясные свойства кислот, напр. в P^2O^3.

R^2O^4 или RO^2, соли RX^4 или ROX^2, $RO(OH)^2$. Редко слабые основания, как ZrO^2, PtO^2, чаще кислотные окислы, но кислотные свойства вообще слабы, как у CO^2, SO^2, SnO^2. В этой, предшествующей и следующей формах являются промежуточные окислы.

R^2O^5, соли преимущественно вида ROX^3, RO^2X, $RO(HO)^3$, $RO^2(OH)$. Основной характер (X — галоид, простой или сложный, напр. NO^3, Cl и т. п.) слаб, кислотный преобладает, как это видно в N^2O^5, P^2O^5, Cl^2O^5.

---

[1] Самые низшие из известных окислов, формы R^4O, соли R^2X, суть так называемые недокиси или квадрантные окислы, напр. Ag^4O. Они образуются повидимому многими металлами. До сих пор мало изучены и отличаются большою непрочностью, распадаясь весьма легко на $R^2O + R^2$. Нет ни одного элемента, у которого была бы только недокись; всегда есть другой высший окисел, более прочный.

R^2O^6 или RO^3. Соли преимущественно вида RO^2X^2, $RO^2(OH)^2$. Окислы кислотного характера, как SO^3, CrO^3, MoO^3. Основные свойства редки и слабо развиты, как в UO^3.

R^2O^7, соли вида RO^3X, $RO^3(OH)$ кислотные окислы, напр. Cl^2O^7, Mn^2O^7. Основные свойства так же мало развиты, как в окислах R^2O — кислотные.

R^2O^8 или RO^4, Форма очень редкая и мало известная по OsO^4.

В том обстоятельстве, что **кислотные гидраты** и соли с одним атомом элемента во всех высших формах **содержат не более четырех атомов кислорода**, как и высшая соляная форма RO^4, видно, что образованием солеобразных окислов управляет некоторое общее начало, которое всего проще искать в коренных свойствах кислорода. Гидрат окисла RO^2 в высшей форме есть $RO^22H^2O = RH^4O^4 = R(HO)^4$. Таков, например, гидрат кремнезема и соли (моносиликаты), ему отвечающие $Si(MO)^4$. Окисел R^2O^5 отвечает гидрату $R^2O^53H^2O = 2RH^3O^4 = 2RO(OH)^3$. Такова ортофосфорная кислота PH^3O^4. Гидрат окисла RO^3 есть $RO^3H^2O = RH^2O^4 = RO^2(OH)^2$, напр. серная кислота. Гидрат, отвечающий R^2O^7, есть очевидно $RHO^4 = RO^3(OH)$, напр. хлорная кислота. Здесь, кроме содержания O^4, должно заметить еще то, что **количество водорода в гидрате равно содержанию водорода в водородистом соединении**. Так кремний дает SiH^4 и SiH^4O^4, фосфор PH^3 и PH^3O^4, сера SH^2 и SH^2O^4, хлор ClH и $ClHO^4$. Этим, если не объясняется, то по крайней мере связывается в стройную систему то обстоятельство, что элементы способны соединяться с тем большим количеством кислорода, чем менее могут они удерживать водорода. Так SiO^2 и SiH^4 суть высшие соединения кремния с водородом и кислородом. Таковы же CO^2 и CH^4. Здесь количества кислорода и водорода эквивалентны. Азот соединяется с большим количеством кислорода, образуя N^2O^5, где на атом азота приходится $2^1/_2$ кислорода, но с меньшим количеством водорода в NH^3. Сумма эквивалентов водорода и кислорода, находящихся в соединении с атомом азота, в высших формах, равна восьми. Так и в других элементах, соединяющихся с кислородом и водородом. Так сера дает SO^3, следовательно на атом серы приходится шесть эквивалентов кислорода, а в SH^2 — два эквивалента водорода. Сумма опять равна восьми. Таково же содержание Cl^2O^7 и ClH.

Те кислотные гидраты, в которых содержится на один атом кислотного элемента 4 атома кислорода и такое количество водорода, как в водородном соединении элемента, заключающегося в кислоте, называются **ортокислотами**. Напр. PH^3O^4 есть ортофосфорная кислота, SH^2O^4 серная или ортосерная, таковые же $ClHO^4$ и т. п. Но кроме таких гидратов есть **мета- и пирокислоты**, или гидраты. Они происходят из нормальных отнятием части воды; по этой причине их можно считать неполными или полугидратами и потому их иногда называют ангидрокислотами. Напр. из SiO^4H^4 могут образоваться и действительно образуются гидраты: SiH^2O^3, $Si^2H^2O^5$ и целый ряд других. Из PH^3O^4 происходят PHO^3, $P^2H^4O^7$ — мета- и пирофосфорные кислоты. Серной кислоте SH^2O^4 отвечает пирогидрат $S^2H^2O^7$. Это так называемая дымящаяся или нордгаузенская серная кислота. Обыкновенная азотная кислота NHO^3 есть метакислота, составленная как PHO^3, потому, что ортокислота должна иметь состав NH^3O^4. Как может отниматься вода от выс-

шего гидрата, так может теряться и кислород. Получаются низшие гидраты. И если они равны нормальному гидрату без кислорода, то-есть содержат такое же количество водорода, как в водородистом соединении, то образуют обыкновенно все переходные ступени между этим водородистым соединением и ортокислотою. Напр. мы видели такой случай для хлора в ряде его кислот: HCl, HClO, $HClO^2$, $HClO^3$ и $HClO^4$. Такие же ряды мы узнаем для фосфора PH^3, PH^3O, PH^3O^2, PH^3O^3, PH^3O^4, серы SH^2, SHO^2 (?), SH^2O^2, SH^2O^3, SH^2O^4. Такие ряды представляют вообще **нормальные соединения**. Их 5. Некоторые из них не суть кислоты в обычном смысле, напр. PH^3, PH^3O, а если они имеют этот характер, то называются нормальными кислотами.

Что касается до гидратов, образуемых низшими формами R^2O, RO, R^2O^3, то они обладают свойствами щелочными, более или менее ясно высказанными, и в обычных своих солеобразных соединениях не представляют состава нормальных и ортогидратов, а приближаются к неполному гидрату. Так едкий натр имеет состав NaHO, а отвечающий ему нормальный гидрат должен иметь состав NaH^3O^4. Таков или вероятно [1] таков состав кристаллического гидрата натрия. Подобный же состав, то есть с 4-мя атомами кислорода, представляют и многие взаимные соединения основных окислов, напр. шпинель $MgAl^2O^4$, магнитный железняк Fe^3O^4 и др. Здесь должно видеть одну из тех многочисленных связей, какие существуют между гидратною водою и водою кристаллизационною, но этот вопрос мы будем рассматривать еще неоднократно, а потому теперь над ним не останавливаемся.

Из предшествующего видны не только та правильность и простота, которые управляют образованием и свойствами всех окислов и облегчают обладание сведениями о всяких соединениях элементов, но и новое точное средство для познания о сходстве элементов, подобное изоморфизму. Сходственные элементы дают сходственные формы соединений как высших, так и низших. Если CO^2 и SO^2 суть два газа, очень сходных как по физическим, так и по химическим свойствам, то причину этого не следует еще искать в сходстве серы с углеродом; она лежит в том тождестве формы соединения, в котором являются оба окисла RX^4, и в том влиянии большой массы кислорода, которое он всегда оказывает на свойства своих соединений. Действительно, между углеродом и серою сходство мало, как видно не только из того, что CO^2 есть высшая форма окисления, а SO^2 имеет способность окисляться далее в SO^3, но также из всех других соединений, напр. SH^2 и CH^4, SCl^2 и CCl^4 и т. п., вовсе не сходных ни по форме, ни по химическим свойствам. Сходные между собою галоиды дают и низшие и высшие формы соединений одни и те же. Таковы же и щелочные металлы, также щелочноземельные. Давно известно много таких групп сходных элементов. Так есть аналоги кислорода, азота и углерода, и в дальнейшем изложении мы встретим многие такие группы. Но знакомство с ними невольно наводит на вопросы: где же причина сходства и каково отношение групп друг к другу? Без ответа на эти вопросы легко при образовании групп впасть в заблуждение, потому что все понятия о сходстве и подобии всегда будут относительны и резкости или точности не представляют. Конечно, там, где нельзя измерять, поневоле должно ограничиться сближением или сопоставлением, основанным на признаках кажущихся, не резких и лишенных точности.

[1] Судя по анализам состав кристаллич. гидрата едкого натра ближе подходит к формуле $2NaHO\ 7H^2O$, чем к $NaHO\ 3H^2O$, но гигроскопичность этого вещества, может быть, составляет причину содержания избытка воды.

Но у элементов есть точно измеримое и никакому сомнению не подлежащее то свойство, которое выражено в их атомном весе. Величина его показывает относительную массу атомов или, если избежать понятия об атоме, величина его показывает отношение между массами, составляющими химические единицы. А по смыслу всех наших физико-химических сведений масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства материи, потому что все они определяются подобными же условиями или такими же силами, какие действуют в тяготении; оно ж прямо пропорционально массе вещества. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимости между свойствами и сходствами элементов и атомными их весами.

Такова основная мысль, заставляющая **расположить все элементы по величине их атомного веса**. А при этом тотчас замечается повторение свойств в периодах элементов. Примеры этому мы уже знаем:

Галоиды:	F = 29;	Cl = 35,5;	Br = 80;	J = 127.
Щел. метал.: . . .	Na = 23;	K = 39;	Rb = 85;	Cs = 133.
Щел.-зем. мет.: . .	Mg = 24;	Ca = 40;	Sr = 87;	Ba = 137.

В этих трех группах видна сущность дела. Галоиды обладают атомными весами меньшими, чем щелочные металлы, а эти последние меньшими, чем щелочноземельные. Атомный вес азота менее, чем фтора, и аналоги азота: P, As, Sb имеют вес меньший, чем галоиды. А потому, если все элементы расположить по величине их атомного веса, то получится **периодическое повторение свойств**. Это выражается **законом периодичности**: *свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости* (или, выражаясь алгебраически, образуют периодическую функцию) *от величины атомных весов элементов*. В соответствии этому закону и составлена та **периодическая система элементов**, которая помещена в самом начале (после предисловия) этого сочинения. Ей дано расположение, соответствующее 8-ми формам окислов, указанным на предшествующих страницах, и те элементы, которые дают высшие окислы R^2O и следовательно соли RX, образуют I группу, и т. д., а элементы всех групп, наиболее близкие по атомным весам, расположены в ряды от 1-го до 12-го. Четные и нечетные ряды одинаковых групп представляют одинаковые формы, но по свойствам различаются, а потому два ряда, рядом стоящие, один четный, другой нечетный, например ряды 3-й и 4-й — образуют период. Следовательно, элементы 4-го, 6-го, 8-го, 10-го и 12-го или 3-го, 5-го, 7-го, 9-го и 11-го рядов образуют аналоги, такие как галоиды, щелочные металлы и проч. Совокупность двух рядов, четного и рядом стоящего нечетного, дает таким образом один **период**. Таких периодов очевидно 6, если все элементы располагаются в 12 рядов. Элементы двух первых рядов, обладающих наименьшими атомными

весами, вследствие этого самого обстоятельства,[1] хотя имеют общие свойства группы, но при этом и много особых, нередко резко выраженных свойств. Так фтор (2-й ряд VII группы), как мы знаем, отличается многим от других галоидов, литий (I—2) от щелочных металлов и т. д. Эти легчайшие элементы можно назвать **типическими**. Сюда относятся H, Li, Be, B, C, N, O, F. В прилагаемой таблице расположены все остальные элементы не по группам и рядам, как в таблице, помещенной в начале сочинения, а по периодам. Величины атомных весов не даны в прилагаемой таблице, для того чтобы иметь возможность уместить все элементы периода в одну строку. Эти атомные веса даны в начальной таблице.

Четные ряды

										Na.	Mg.	Al.	Si.	P.	S.	Cl.
K.	Ca.	?.	Ti.	V.	Cr.	Mn.	Fe.	Co.	Ni.	Cu.	..	Zn.	Ga.	?.	As.	Se.	Br.
Rb.	Sr.	Y.	Zr.	Nb.	Mo.	?.	Ru.	Rh.	Pd.	Ag.	..	Cd.	In.	Sn.	Sb.	Te.	J.
Cs.	Ba.	La.	Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	Er.	?.	Ta.	W.	?.	Os.	Ir.	Pt.	Au.	..	Hg.	Tl.	Pb.	Bi.	—	—
—	—	—	Th.	?.	U.												

Нечетные ряды

Такая же степень сходства, какую знаем между K, Rb и Cs, или Cl, Br и J, или Ca, Sr и Ba, существует и между элементами других вертикальных столбцов. Так напр. Zn, Cd и Hg, описываемые в следующей главе, представляют ближайшие аналоги магния. По этой периодической системе располагаем и дальнейшее знакомство с элементами.

Относительно общих свойств элементов, рассматриваемых в периодической системе, необходимо заметить еще следующее:

1) Формы высших **кислородных соединений** вообще определяются группою: первая группа дает R^2O, вторая R^2O^2 или RO, третья R^2O^3 и т. д. Форм окислов восемь, а потому в одном периоде, заключающем 17 элементов, одни и те же формы окислов встречаются двукратно. Напр. в периоде, начинающемся с K, окислы состава RO образуются Ca и Zn, окислы R^2O^3 дают Y и Ga, состава RO^3 — Mo и Te и т. д. Окислы четных рядов, конечно при том же составе, вообще обладают основными свойствами в большей мере, чем окислы нечетных рядов. А этим последним преимущественно свойствен кислотный характер. Притом кислотный характер свойствен преимущественно легчайшим элементам, основной тяжелейшим. Оттого между легчайшими (типическими) элементами преобладают такие, которые дают кислоты, особенно в последних группах, а тяжелейшие элементы, даже в последних группах (напр. Th, U), имеют основной характер. Таким образом основной и кислотный характеры высших окислов определяются: a) формою окисла; b) четным или нечетным рядом, в котором находится элемент, и c) величиною его атома. Для низших окислов характер определяется по свойству высшего окисла и форме. Так, окисел мышьяка (гр. V, ряд 5) As^2O^5 есть резко кислотный, а в As^2O^3 кислотные свойства менее развиты.

2) **Водородистые соединения**, как летучие или газообразные вещества, которым свойственны реакции, подобные HCl, H^2O, H^3N и H^4C, образуются только элементами нечетных рядов и высших групп, дающих окислы состава R^2O^7, RO^3, R^2O^5 и RO^2. Если элементы четных рядов дают водородистые соединения, то они, как K^2H, легко разлагаются, нелетучи, обладают совершенно иным характером (металлическим), чем обычные водородистые соединения.

3) Если элемент дает водородное соединение RX^n, то он образует **металлоорганическое соединение** того же состава, где $X = C^n H^{2n+1}$, то есть X есть

[1] Это подобно тому, что в ряду гомологов $C^n H^{2n}$ первые члены, где наименее углерода, хотя имеют общие свойства гомологов, но всегда и некоторые более резкие особенности, как это видно при знакомстве с органическими соединениями.

остаток предельного углеводорода. Элементы нечетных рядов, неспособные давать водородистые соединения и образующие окислы формы RX, RX^2, RX^3, также дают металлоорганические соединения этой формы, свойственной высшему окислу. Так цинк образует окись ZnO, соли ZnX^2 и цинк-этил, $Zn(C^2H^5)^2$. Элементы четных рядов, повидимому, вовсе не дают металлоорганических соединений, по крайней мере все усилия для получения были до сих пор напрасны, напр. для титана, циркония и железа.

4) Величина атомного веса элементов, относящихся к соседним периодам, различается примерно на 45, напр. K — Rb, Cr — Mo, Br — J. Только элементы типического ряда имеют меньший атомный вес. Между атомными весами Li и K разность = 32, у Ca — Be = 31, Na — Li = 16, у Si — C = 16, S—O=16, Cl—F=16. Разность, равная 16-ти, часто повторяется однако и у более тяжелых элементов, напр. K — Na, Ca — Mg, хотя по мере возрастания атомных весов элементы одной группы, из двух соседних рядов, имеют обыкновенно большую разность (20 = Ti — — Si = V — P = Cr — S = Mn — Cl = Nb — As и т. п.), пока в самых тяжелых элементах достигает повидимому наибольшей величины, напр. у Th — Pb = 234 — — 207 = 27, Bi — Ta = 208 — 180 = 28; Ba — Cd = 137 — 112 = 25 и т. п. Зато при этом и различие элементов четных и нечетных рядов возрастает. Действительно различия Na и K, Mg и Ca, Si и Ti менее резки, чем Pb и Th, Ta и Bi, Cd и Ba и т. п. Таким образом, хотя и неясно, но даже в величине разности атомных весов аналогов замечается связь с изменением свойств.

5) Каждый элемент по периодической системе имеет место, определяемое группою (означаем римскою цифрою) и рядом (цифра арабская), в которых находится. Они указывают величину атомного веса, аналогию, свойства и форму высшего окисла, водородного и др. соединений, словом главные количественные и качественные признаки элемента, хотя затем и остается еще целый ряд подробностей или индивидуальностей, причину которых, по смыслу всего учения, лежащего в основе системы, должно искать в небольших разностях величины атомного веса. Если в некоторой группе находятся элементы: R_1, R_2, R_3 и в том ряде, где содержится один из этих элементов, напр. R_2, находится пред ним элемент Q_2, а после него элемент T_2, то свойства R_2 определятся по свойствам R_1, R_3, Q_2 и T_2. Так напр., атомный вес $R_2 = {}^1/_4 (R_1 + R_3 + Q_2 + T_2)$. Напр. селен находится в группе с серою S = 32 и теллуром Te = 125, а в 7-м ряде пред ним стоит As = 75 и после него Br = 80. Отсюда величина атомного веса селена = ${}^1/_4$ (32 + 125 + 75 + + 80) = 78, как это есть в действительности. Так можно определить и другие свойства селена, если бы они не были известны. Напр. As образует H^3As, Br дает HBr; очевидно, что селен, между ними находящийся, должен образовать H^2Se, со свойствами средними между H^3As и HBr. Самые физические свойства селена и его соединений, не говоря уже об их составе, определенном группою, могут быть, с большою близостью к действительности, определены по свойствам S, As, Br, Te и их соединений. **Таким образом есть возможность предугадать свойства неизвестных еще элементов.** Так, напр., на месте IV—5, то-есть в 4-й группе и 5-м ряде, недостает элемента, то-есть свойства ни одного из известных элементов этому месту не удовлетворяют. Такие неизвестные элементы можно назвать по имени предшествующего известного элемента той же группы, прибавив предварительно слог **эка**, что значит по санскритски *один*. Элемент IV—5 следует за IV—3, и это место занято Si, кремнием или силицием, а потому неизвестный элемент назовем экакремнием или экасилицием и означим Es. Вот свойства, которые должен иметь этот элемент, находя их на основании известных свойств Si, Sn, Zn и As. Атомный вес близок к 72, высшая окись EsO^2, низшая EsO, соединения обычной формы EsX^4, мало прочные низшие состава EsX^2. Судя по свойствам Zn, As, Si, Sn и их соединений, можно заключить далее, что Es даст летучие металлоорганические соединения, напр. $Es(CH^3)^4$, $Es(CH^3)^3Cl$, $Es(C^2H^5)^4$, кипящий около 160°, и т. под., летучее и жидкое хлористое соединение $EsCl^4$, кипящее около 90°, уд. веса около 1,9 (объем около 113), что EsO^2 будет ангидридом слабой коллоидальной кислоты, что металлический Es будет довольно легко получаем из окиси и из K^2EsF^6 восстановлением, что EsS^2 будет в воде нерастворимым, но вероятно растворится в сернистом аммонии, что уд. вес Es будет около 5,5 (объем атома около 13, см. конец этой главы), что EsO^2 будет иметь плотность около 4,7 (об. около 22) и т. д. Мы увидим при описании элементов III-й группы, что свойства,

подобным образом найденные для экаалюминия El = III — 5 = 68, оправдались действительностью, когда после того был найден металл, названный галлием.

6) Так как истинный закон природы есть только такой, для которого нет никаких исключений, то периодическая зависимость свойств и атомных весов элементов дает **новое средство определять вес атома** мало исследованных, но известных уже элементов, которым придавали атомные веса без всякого точного основания и для которых другие средства определения величины атомного веса еще не могли быть приложены. В то время (1869 г.), когда предложена была мною периодическая система элементов, было не мало таких. Получилась возможность узнать истинные атомные их веса, что оправдалось дальнейшими исследованиями. Сюда относятся индий, уран, церий, иттрий и др. В своем месте мы укажем основания, послужившие поводами для изменения величины атомного веса каждого из этих металлов, а теперь над примером индия покажем сущность приема. Эквивалент индия водороду в его единственной степени окисления есть 37,7, то-есть если изобразить состав окиси индия, как состав воды, то In = 37,7 и окись индия In^2O. За атомный вес индия, встречающегося с цинком, принимали двойной эквивалент, то-есть считали индий двуэквивалентным элементом и In = 2 × 37,7 = 75,4. Тогда индий должно было поместить во II-ую группу, дающую окислы состава RO, соли RX^2. Но тогда не оказывалось места для индия в системе элементов, потому что места II — 5 = Zn = 65 и II — 6 = Sr = 87 были заняты элементами, уже известными, и элемент с атомным весом 75 не мог быть, по периодической системе элементов, двуэквивалентным. Поместить индий на свободные места 5-го ряда, напр. IV — 5 = Es = 72, не было возможности, потому что у элемента IV группы эквивалент был бы совершенно иной, чем у индия. Элемент IV — 5 = 72 должен иметь эквивалент 18, потому что его высшая форма есть RO^2, и индий, как оказалось, выше не окисляется. А потому, приняв In за двуэквивалентный металл, ему нет места в системе. Так как ни плотность паров (соединения индия мало летучи), ни теплоемкость металла, ни даже изоморфизм (соли индия очень трудно кристаллизуются) соединений индия не были известны, то не было основания придавать индию значение двуэквивалентного металла. А потому можно было считать его за 3-, 4- и т. д. эквивалентный. Считая его 3-эквивалентным, должно было принять In = 3. 37,7 = 113. Тогда окиси должно было придать состав In^2O^3, как глинозему, а солям индия состав InX^3. При этом тотчас открывалось индию место в системе, а именно в III-ей группе, в 7-м ряде, между Cd = 112 и Sn = 118. Все свойства, наблюденные у индия, отвечают этому месту; напр. плотности Cd = 8,6; In = 7,4; Sn = 7,2, основные свойства окисей CdO, In^2O^3, SnO^2 последовательно изменяются, так что свойства In^2O^3 занимают среднее место между свойствами CdO и SnO^2 или Cd^2O^2 и Sn^2O^4. Принадлежность индия к III группе подтвердилась определением теплоемкости металла, сделанным независимо Бунзеном и мною, а также тем, что индий дает квасцы, как и алюминий, принадлежащий к этой же группе.

7) Сущность того учения, которое вызывает периодическую систему элементов, состоит в общем физико-механическом начале, признающем соответствие, превращаемость и эквивалентность всяких сил природы, сохранение живой силы или движения, подобные тому сохранению, которое представляет материя. Химические силы поэтому не только превращаются в другие, но, как и всякие другие силы, находятся в известной к ним зависимости. Масса вещества есть величина, от которой находится в прямой зависимости тяготение, притяжение и много иных сил. Нельзя же думать, что химические силы не зависят от массы. Зависимость оказывается, потому что свойства простых и сложных тел определяются массами элементов, их образующих. Вес частицы или ее масса, как это мы видели в главах X и XIV, определяют многие свойства частиц, независимо от их свойств. Так CO и N^2—два газа одного веса частицы, и много их свойств (плотность, теплоемкость и т. п.) одинаковы или почти одинаковы. Разности, зависящие от природы вещества, играют второстепенную роль, составляют величины другого порядка. Так и свойства атомов определяются преимущественно их массою, весом. Только здесь есть особенность в зависимости свойств от массы, эта **зависимость определяется периодическою системою**. По мере возрастания массы сперва свойства последовательно и правильно изменяются, а потом возвращаются к первоначальным, и опять начинается новый, подобный прежнему, период изменения свойств. Тем не-

менее здесь, как и в других случаях, малое изменение массы атома влечет обыкновенно малое изменение свойств, определяет различия второго порядка. Атомные веса кобальта и никкеля, Rh, Ru и Pd, Os, In и Pt очень близки между собою, но, и свойства их очень близки, различия, если можно так выразиться, трудно уловимы. А если свойства атомов составляют функцию их веса, то множество понятий, более или менее укрепившихся в химии, должны претерпеть изменение, развиться и обработаться в смысле этого вывода, потому что обычное представление о химических элементах состоит в том, что атомы их так самостоятельны и самобытны, sui generis, что они не превращаются друг в друга, и каждый оказывает свое самостоятельное влияние, *его природою* определяемое. Вместо этого понятия о природе элементов должно теперь поставить понятие о *его массе* и следовательно необходимо рассматривать не влияние элемента, самого по себе взятого, а его влияние сравнивать, с одной стороны, с влиянием элементов, близких по массе, и, с другой стороны, с элементами, относящимися к той же группе, но к другому периоду. Тогда многие химические выводы приобретают новый смысл и значение, замечается правильность там, где без того она ускользнула бы от внимания. Это видно особенно ясно над физическими свойствами, из которых одно — плотность в твердом виде — мы далее вслед затем рассматриваем с некоторою подробностью. А теперь упомянем вкратце о двух работах — Потылицина и Густавсона (см. журнал Русск. Химического Общества) над двойными разложениями, показывающими ясную зависимость хода разложения не от каких-либо неизвестных особенностей элементов (от сродств и т. п.), а от их массы и места в системе. Известно (гл. XXII), что хлор вытесняет из металлических соединений бром, но конечно может итти и обратное вытеснение. Если нагревать какой-либо хлористый металл в запаянной трубке с парами брома, то последний вытесняет часть хлора, становясь на его место. Количества вытесненного хлора, как показали исследования Потылицына (1875), зависят от температуры, количества взятого брома (с их увеличением увеличивается количество замещенного хлора) и от атомного веса взятого металла. Последняя зависимость такова, что, при прочих равных условиях, количества вытесненного хлора, для сходных элементов одной и той же группы, прямо пропорциональны атомным весам взятых элементов. Напр. из NaCl (Na = 23) вытесняется 7,16% хлора, из KCl (K = 39) — 12,54%, из AgCl (Ag = 108) — 33,34%; или из $CaCl^2$ (Ca = 40) — 3,2%, из $SrCl^2$ (Sr = 87) — — 6,64%, из $BaCl^2$ (Ba = 137) — 98,6% и т. д. Что же касается до элементов различных групп, то для элементов с равными приблизительно атомными весами (рядом стоящих в системе) количества вытесненного хлора обратно пропорциональны квадратам атомности. Для двойных разложений между хлористыми и бромистыми соединениями замечается такая же зависимость результатов реакции от атомных весов элементов, входящих в эти соединения. Густавсон (1873) показал, что при нагревании в запаянной трубке сухого четырехбромистого углерода с сухими хлористыми соединениями различных элементов (напр. BCl^3, $SiCl^4$, PCl^3, $SnCl^4$, $SiCl^4$, $AsCl^3$ и т. п.) тем более хлора замещается бромом, чем более атомный вес элемента, соединенного с хлором; при действии четыреххлористого углерода на бромистые соединения бром замещается тем менее, чем больше атомный вес элемента, соединенного с бромом. Так напр., нагревая в течение многих часов при 150 — 200° смесь $SiCl^4 + CBr^4$, окончательно получается 12,5% хлора, замещенного бромом, и, по смыслу закона о пределе двойного разложения (гл. XXIII), при нагревании $SiBr^4 + CCl^4$ заменяется 87,5%, то есть в обоих случаях получается система, в которой будет 100 ч. хлора распределено так, что 12,5 ч. его будет в соединении с C в виде CCl^4, и 87,5 ч. хлора будут в виде $SiCl^4$. [1] Если вместо $SiCl^4$ и $SiBr^4$ взять $SnCl^4$ и $SnBr^4$ и нагревать с CBr^4 и CCl^4, то в результате хлор распределится так, что 77,5% его будет в соединении CCl^4 и 22,5% в виде $SnCl^4$. Атомный же вес Sn = 118, Si = 28, следовательно, чем больше атомный вес элемента, тем большее количество брома замещает хлор, или тем меньше количество элемента остается в соединении с хлором. Атомный вес кремния в 4,3 раза менее, чем олова, количество хлора, остающегося в соединении с кремнием, в 3,8 раза более, чем с оловом.

[1] $SiCl^4$ разлагается водою, а CCl^4 нет, а потому количество их узнать и разделить легко.

Между элементами, относительно их способности образовать прочные соединения и такие простые тела, которые легко реагируют, можно выделить несколько наиболее энергических и между ними отличить наиболее резкие металлы (щелочные) и наиболее ясные металлоиды (галоиды). Те и другие близки по атомным весам:

VI	VII	I	II
O = 16	F = 19	Na = 23	Mg = 24
S = 32	Cl = 35,5	K = 39	Ca = 40
Se = 75	Br = 80	Rb = 85	Sr = 87
Te = 125	J = 127	Cs = 133	Ba = 137

Атомные веса элементов изменяются довольно последовательно от H = 1 до U = 240, также последовательно изменяются и свойства, если взять другие места системы, кроме тех, в которых сопоставлены представители VII и I групп. Здесь при небольшом изменении атомного веса, напр., от 35 до 39 — свойства соединений, формы окисления и др. признаки резко переменяются: от галоидов переходим к щелочным металлам. Очевидно, что в пространстве между теми и другими происходит, если не разрыв, то очень быстрое изменение той зависимости свойств от массы элементов, которая выражается всею периодическою системою элементов. А потому-то периоды удобнее всего начинать с этого места разрыва, как мы и делаем. Все, кроме указанных, элементы обладают свойствами переходными, в иных преобладает основной характер щелочных металлов, в других кислотный галоидов, ни тот, ни другой не высказываются в резкой мере, последовательно, с изменением атомного веса, и свойства переходят от основных к кислотным. Напр. в периоде: K, Ca — Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, — As, Se, Br, по краям — щелочной металл K и галоид Br, а в средине элементы, дающие основания и кислоты. Те частности, на которые должно при этом обратить внимание, мы станем рассматривать далее, знакомясь с промежуточными элементами, а теперь обратимся к рассмотрению, в смысле периодического закона, того свойства простых и сложных тел, в которых более всего выражена особенность таких энергических элементов, каковы уже известные нам галоиды и щелочные металлы. Дело в том, что для них, то-есть **для энергических простых тел, объем атома, или** пространство, занимаемое атомами, или расстояние атомных центров, **больше, чем для всех прочих (менее энергических) простых тел.** Смысл этой особенности следующий: взаимное притяжение однородных атомов энергических элементов настолько мало, что расстояние их, в состоянии **твердых или жидких** простых тел, велико и доступ других атомов в массу таких простых тел легок, а потому они легко вступают во многие химические взаимодействия. Щелочные металлы, между всеми другими, самые **легкие.** Их масса проницаема для других атомов. А потому они и реагируют легче, чем тяжелые металлы. То же относится до галоидов по отношению к металлоидам. Химические свойства при этом уподобляются чисто-механическим. Легкий, как бы рыхлый, металл уподобляется губке, всасывающей и могущей вмещать другие

тела; тяжелый уподобляется плотной, нескважистой массе. Тогда, по крайней мере, два свойства — плотность и энергия (способность легко вступать в соединения, трудно разлагаемые) металлов ставятся во взаимную связь, перестают быть отрывочными данными наблюдения, становятся в число признаков, могущих вести к более полному пониманию причины различия в химических свойствах простых тел.

Чтобы составить себе в этом отношении более определенное представление, необходимо ввести понятие об **удельном объеме**. Объемы тел относятся между собою, при одном и том же весе, обратно пропорционально удельным весам (то есть, чем плотнее тело, тем меньше его объем), а при разных весах прямо пропорционально весам, а потому, если P и P_1 суть веса, а d и d_1 суть плотности тел, то их объемы относятся как $\frac{P}{d}=\frac{P_1}{d_1}$, а потому, желая сравнивать объемы, необходимо знать для каждого тела вес и плотность и частное из них подвергать сличению. Если мы при этом чрез P означим атомный вес, а чрез d плотность (в твердом или жидком состоянии), то чрез их разделение получим величину v, могущую служить для сравнения объемов, занимаемых атомами. [1] Такое частное v называется удельным

Таблица 1-я

Удельные объемы простых тел

	d	v		d	v		d	v		d	v
Li	0,58	**12**	K	0,87	**45**	Rb	1,5	**55**	Ba	3,7?	**37**
Be	2,1	**4,5**	Ca	1,6	**25**	Sr	2,5	**35**	La	6,1?	**23**
B	2,7	**4,1**	V	5,5	**9,2**	Zr	4,1	**22**	Ce	6,6?	**21**
C	3,5 [2]	**3,4**	Cr	6,8	**7,7**	Nb	6,5	**14**	Di?	6,5?	**22**
	2,2	**5,5**	Mn	7,5	**7,3**	Mo	8,6	**12**	Ta	10,4?	**17**
	—	—	Fe	7,8	**7,2**	Ru	11	**9**	W	17,6	**10**
Na	0,97	**24**	Co	8,5	**7,0**	Rh	12	**9**	Os	21	**9**
Mg	1,7	**14**	Ni	8,6	**7,0**	Pd	12	**9**	Ir	22	**9**
Al	2,6	**11**	Cu	8,8	**7,2**	Ag	10,5	**10**	Pt	21,5	**9**
Si	2,3	**12**	Zn	7,0	**9,3**	Cd	8,7	**13**	Au	19,3	**10**
P	1,8	**17**	Ga	5,9	**11,5**	In	7,3	**15**	Hg	13,6	**15**
	2,2	**14**	»	»	»	Sn	7,2	**16**	Tl	11,8	**17**
S	2,1	**15**	As	5,7	**13**	Sb	6,7	**18**	Pb	11,3	**18**
	1,9	**17**	Se	4,4	**18**	Te	6,2	**20**	Bi	9,8	**21**
Cl	1,3	**27**	Br	3,0	**27**	J	4,9	**26**	Th	7,7	**30**
—	—	—	—	—	—	—	—	—	U	18,4	**13**

[1] Сам атом может быть и мал и вероятно даже очень мал, но принадлежащий ему объем велик, если атомы значительно удалены. Правильнее делать сличения для частиц, но для металлов мало известны веса частиц, притом ртуть и кадмий в частице заключают по одному атому. Так как объемы частиц паров и газов одинаковы, то в данном их объеме находится одинаковое число частиц, и центры их одинаково удалены между собою.

[2] Там, где дано два числа для одного простого тела (C, P, S), должно подразумевать два изменения, ясно отличающиеся плотностью, напр., алмаз и графит, белый и красный фосфор. Плотности даны в 2 цифры, потому что от влияния температуры, способа получения, сдавливания, кования и т. п. обстоятельств плотность твердых тел меняется, напр. у серебра от 9,6 до 10,6.

объемом атома или просто — объемом атома. Вычисленные объемы атомов для простых тел приведены в таблице 1-й, где элементы расположены по порядку величины их атомных весов.

Таблица эта показывает, что энергические простые тела, такие как Li, Na, K, Ca, Rb, Sr, Ba или S, Cl, Br, J, отличаются между своими соседями наибольшею величиною атомного объема, а такие мало деятельные простые тела, как алмаз, Si, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au, сравнительно с ближайшими к ним, обладают наименьшим атомным объемом. Хотя вообще элементы с большим атомным весом дают и простые тела более тяжелые, однако для одной группы вообще объем тяжелых больше, чем легких, [1] напр. Se, Te или As, Sb, Bi или Ca, Sr, Ba или Cr, Mo, W, U.

Для того, чтобы выяснить отношение между объемами простых тел и их соединений, мы приводим 2-ую таблицу, в которой даны плотности и объемы окислов большинства элементов, располагая их в том же порядке (по величине атомного веса элементов), как и простые тела, и пользуясь для того таблицами уд. весов, данными в моем сочинении «Удельные объемы» 1856 г. и Clarke, The constants of nature, Part I (1873) и First supplement to part I (1876) Washington. Оттуда же взяты и многие другие числа. Для удобства сравнения объемы окислов даны, считая в них по одному атому элемента, соединенного с кислородом. Напр., плотность $Fe^2O^3 = 5,2$, вес $Fe^2O^3 = 160$; объем $Fe^2O^3 = 160 : 5,2 = 30,8$, а дан объем $^1/_2\ Fe^2O^3 = 15,4$. Отсюда тотчас видно, зная, что объем Fe = 7,2, что при образовании окиси железа 7,2 об. железа дают 15,4 об. окиси.

Сличая числа 1-й и 2-й таблицы, видим, что такие элементы, как Na, K, Mg, Ca, Sr и Ba **дают окислы, занимающие меньший объем, чем щелочной или щелочноземельный металл, в них содержащийся.** Напр. 14 об. магния дают 11 об. магнезии, 37 об. бария дают 28 об. BaO и 34 об. BaO^2. Значит, что при образовании этих окислов атомы металла стягиваются, сближаются помещающимися между ними атомами кислорода. Такие металлы, как Al, Zr, церитовые и немногие другие, вмещая в себе атомы кислорода, то-есть окисляясь, почти не изменяют своего первоначального объема. Остальные, особенно так называемые тяжелые металлы, как Fe, Cu, Ag, Pb, Sn, а также и металлоиды, соединяясь с кислородом, увеличиваются в объеме. Так, напр., 15 об. серы дают около 40 об. SO^2 или SO^3, 7 об. железа 15 об. окиси, 18 об. свинца 26 об. окиси или 27 об. перекиси. Приращение объема, отвечающее прибавке кислорода, таким образом бывает или отрицательное, или с различною положительною величиною. В первом случае получаются очень прочные окислы, даже водородом не восстановляемые, и притом основные, во втором — с различною степенью непостоянства и разлагаемости. 26 об. иода дают 37 об. иодноватого ангидрида J^2O^5, следовательно здесь каждому атому кислорода отвечает приращение объема—равное $\frac{37-26}{2^1/_2} = 4,4$; 10 объемов серебра дают 16 объемов окиси, следовательно здесь атом кислорода дает приращение = 12-ти объемам. 12 об. кремния дают 23 об. кремнезема, а потому здесь атому кислорода отвечает объем 5,5. Так и в других случаях. Обратим внимание на одинаковость объемов Na^2O и Mg^2O^2; K^2O и Ca^2O^2; Cu^2O, Cu^2O^2 и Zn^2O^2; Sr^2O^2, Y^2O^3 и Zr^2O^4; Ba^2O^3, La^2O^3 и Ce^2O^3 и тому подобных, рядом стоящих в системе окислов, несмотря на разность объемов металлов, в них содержащихся, и на различие в содержании кислорода. Окислы, за ними следующие, высших форм, представляют последовательное увеличение объема, по мере увеличения атомного веса и количества кислорода. Окислы состава R^2O^6 (напр. SO^3, CrO^3, WO^3) представляют уже весьма

[1] Объем тела, по смыслу атомного учения, должно представить состоящим из телесных атомов и пространства, их разделяющего, а потому объем тела есть сумма двух величин. Можно думать, что у тех простых тел, которые имеют большой атомный вес, и объем самих атомов велик, а пространство между атомами мало.

большой объем ($S^2O^6 = 82$, $Cr^2O^6 = 74$, $W^2O^6 = 64$). Таким образом есть ясно видимая правильность в изменении объемов всех окислов, расположенных по периодической системе элементов. Это дает возможность вычислить вперед плотность неизвестных окислов. Так напр., судя по тому, что объем $Cd^2O^2 = 32$, а $Sn^2O^4 = 44$, можно ждать для In^2O^3 объема 38 (d = 7,2), потому что последняя окись во всех отношениях стоит в средине между двумя первыми. Должно одно заметить, что для плотностей окислов, как тел большею частью порошковатых, наблюдаются часто в действительности большие различия, зависящие от степени кристаллизации и вообще физического, а иногда и химического видоизменения. Так SiO^2 имеет, как узнаем далее, плотность или 2,6 или 2,2.

Таблица 2-я

Удельные объемы окислов

	d	v		d	v		d	v
$^1/_2H^2O$	0,917[1]	9,8	MnO	5,0	14	$^1/_2Sb^2O^3$	5,7	26
$^1/_2H^2O^2$	1,452	11,7	$^1/_2Mn^2O^3$	4,7	17	$^1/_2Sb^2O^5$	6,5	25
BeO	3,0	8,5	MnO^2	4,8	18	TeO^2	5,9	27
$^1/_2B^2O^3$	1,8	19	$^1/_2Fe^2O^3$	5,2	15	$^1/_2J^2O^5$	4,5	37
CO^2	0,95[2]	46	CoO	5,6	13	—	—	—
$^1/_2N^2O$	0,9[2]	24	$^1/_2Co^2O^3$	5,2	16	BaO	5,4	28
NO^2	1,43[2]	32	NiO	6,6	11	BaO^2	5,0	34
—	—	—	$^1/_2Ni^2O^3$	4,8	17	$^1/_2La^2O^3$	6,2	26
$^1/_2Na^2O$	2,8	11	$^1/_2Cu^2O$	5,9	12	CeO^2	6,9	25
MgO	3,6	11	CuO	6,4	13	$^1/_2Di^2O^3$	6,7	25
$^1/_2Al^2O^3$	3,9	13	ZnO	5,6	14	$^1/_2Ta^2O^5$	7,2	31
SiO^2	2,65	23	$^1/_2As^2O^3$	3,8	26	WO^3	7,2	32
$^1/_2P^2O^5$	2,4[3]	30	—	—	—	—	—	—
SO^2	1,45	44	SrO	4,6	22	$^1/_2Hg^2O$	9,8	21
SO^3	1,97[4]	41	$^1/_2Y^2O^3$	4,8	21	HgO	11,2	19
$^1/_2Cl^2O^3$	1,36	44	ZrO^2	5,5	22	PbO	9,3	26
—	—	—	$^1/_2Nb^2O^5$	4,4	30	PbO^2	9,0	27
$^1/_2K^2O$	2,7	17	MoO^3	4,4	33	$^1/_2Bi^2O^3$	8,2	28
CaO	3,2	18	$^1/_2Ag^2O$	7,2	16	ThO^2	9,2	29
TiO^2	4,0	20[4]	CdO	8,1	16	UO^2	11,1	24
$^1/_2V^2O^5$	3,5	26	SnO^2	6,9	22			
$^1/_2Cr^2O^3$	5,6	14						
CrO^3	2,7	37						

Не вдаваясь, по краткости сочинения, в другие подробности, заметим сверх сказанного, что понятие об удельных объемах и атомных расстояниях [5] составляло

[1] Лед — плотность при 0° по Бунзену.

[2] Сгущенный газ при 0°.

[3] По Томсену плотности гидратов H^3PO^2, H^3PO^3 и H^3PO^4 суть: 1,49, 1,65 и 1,88, а потому объемы = 44,3, 49,6 и 52.

[4] Вес TiO^2 и SO^3 одинаков и = 80, а плотность титанового ангидрида в два раза превышает плотность серного ангидрида. В то же время первый трудно, а последний очень легко вступает в множество реакций, чему содействует и разность форм окисления.

[5] Предполагая атомы распределенными в пространстве совершенно равномерно, получим, что расстояния атомов относятся, как кубические корни из уд. объемов. Притяжение или сцепление атомов должно считать пропорциональным некоторой степени их массы и обратно пропорц. некоторой степени расстояний. Все эти понятия однако усложняются представлением о частицах.

предмет довольно большого числа исследований, но они привели до сих пор к немногим только обобщениям; некоторые из них я вкратце перечислю здесь.[1]

1) Сходные соединения, а между ними изоморфные, нередко имеют близкие объемы частиц.

2) Другие сходные по свойствам соединения представляют объемы частиц, возрастающие с весом частицы.

3) Когда при соединении происходит сжатие в парообразном состоянии, тогда и в твердом или жидком состоянии замечается, в большом числе случаев, сжатие, то есть сумма объемов действующих тел больше объема происходящего или происходящих тел.

4) При разложениях происходит обратное тому, что совершается при соединениях.

5) При замещении (когда объемы в парообразном состоянии не изменяются) обыкновенно происходит ничтожное изменение объемов, т. е. сумма объемов действующих почти равна сумме объемов происходящих тел.

6) Поэтому нельзя по объему соединения судить об объеме составляющих, а по продукту замещения можно.

7) Замена водорода H^2 натрием Na^2 и барием Ba, так же как замена SO^4 посредством Cl^2, почти не меняет объема, а чрез замену Na — K объем увеличивается, чрез замену H^2 — Li^2, Cu, Mg объем уменьшается.

8) Объемы в твердом и жидком состояниях Копп неосновательно и без всякого повода сравнивает при так называемых соответственных температурах, то есть таких, при которых давление паров одинаково. Сравнения объемов при обыкновенных температурах достаточно для отыскания законности в отношении объемов.[2]

9) Персо, Шрёдер, Лёвиг, Плейфер и Джуль, Бодримон, Эймродт и за ними многие другие напрасно искали кратного отношения в удельных объемах твердых и жидких тел, полагая, что законы Гей-Люссака, справедливые для газов, применимы для твердых и жидких тел. Здесь должно ждать гораздо более сложных законов, чем для газов и паров.

10) Справедливость сказанного в предыдущем видна особенно ясно в сличении объема полимерных тел A^n и A^m. Объемы их частиц в парах равны, а в твердом и жидком состояниях относятся почти = n : m, что видно из близости удельных весов полимерных тел. Но обыкновенно сложнейший полимер плотнее простейшего. Так в ряду C^nH^{2n} низшие гомологи легче высших.[3]

---

[1] Подробности исторической и критической части помещены в моем сочинении «Удельные объемы», напечатанном (1 часть) в Горном журнале за 1865 год. Часть дальнейших моих выводов помещена в отчетах Академии за 1858 год, часть не опубликована.

[2] Здесь говорится о крупных, если можно так выразиться, общих законах; для получения частных, детальных законов будет необходимо сделать поправки, род которых нам ныне неизвестен. Закон равенства объемов частиц паров и газов также не точен в подробностях; в него должно будет современем ввести поправки, как в законы Гей-Люссака, Дальтона, Мариотта, Дюлонга и Пти и др., тем не менее эти законы справедливы. Такие общие законы должно рассматривать, как пределы, к коим стремятся приблизиться истинные законы, — это суть первые члены алгебраических строк, остальные части которых (а потому и суммы или самые законы) неизвестны. Зависит это от того, что влияние разных причин, определяющих явление, весьма не равномерно. Некоторые причины оказывают преобладающее влияние, другие участвуют в определении явления, но их влияние не велико.

[3] Уд. объем этих гомологов в зависимости от n при 0° очень близко выражается формулою 29,0 + n 15,3, напр. амилен C^5H^{10}, n = 5, объем вычисляется 105,5, а по наблюдению при 0° уд. вес = 0,665, объем 105,3; для октилена C^8H^{16} n = 8, вычисленный и наблюденный объем = 151,4. Если бы уд. объем был независим от сжатия, а только от состава (как и полагает Копп), то выражение было бы проще = na, где a постоянная величина. В сущности, выражение объема, конечно, еще сложнее: = a + nb + n^2c + ...

11) Нельзя думать, что сумма объемов элементов равна объему их соединения,[1] потому что при соединении замечается часто сжатие (см. выше), иногда столь значительное, что объем соединения меньше объема одного из элементов. Мы уже знаем, что окиси легких металлов, напр., Mg, имеют меньший объем, чем металлы, водная же окись Mg, уже значительно больший, чем и объясняется постоянство первых и непрочность второй. В доказательство этого можно привести то, что барий имеет объем (37) больший, чем прочная водная окись (уд. вес 4,5, объем 30) его, как и для настоящих щелочей. Объемы солей магния и кальция[2] более объема металла, за исключением одного фтористого кальция, особые свойства которого это достаточно оправдывают. Для тяжелых металлов объем соединения всегда более объема металла; мало того, для таких соединений, как AgJ (d = = 5,7) и HgJ^2 (d = 6,2, объемы соединений 41 и 73), объем соединения больше суммы объемов составных начал. Так сумма объемов Ag + J = 36, а объем AgJ = = 41. Это выдается особенно резко при сравнении суммы объемов K + J = 71 с объемом KJ, который равен 54, потому что плотность = 3,06. После этого, конечно, нельзя и думать о том, чтобы прямо по объему составных начал судить об объеме соединений. Однако при образовании аналогических соединений объемы изменяются часто аналогически, а потому часто разность объемов (*модуль* см. гл. X) соответственных соединений двух элементов (см. 7) остается постоянною.

12) При таких родах соединения твердых и жидких тел между собою, каковы растворы, сплавы, изоморфные смешения и тому подобные слабые химические или почти механические соединения, сумма объемов действующих тел постоянно очень близка к объему происходящего вещества, но здесь объем то больше, то меньше начального, что и согласно с теми особенностями, которые замечаются при таких соединениях, как мы рассматривали при растворах.

Очевидно, что плотность определяется силами, присущими атомам и частицам, температурою и строением, а потому частичная механика должна почерпнуть из сведений об объемах многие свои построения. Вообще изучение физических свойств химических соединений должно со временем занять важное место в ряду физико-химических знаний, а потому считаю еще раз не лишним указать на эту область знаний как на такую, которая обещает много нового и потому достойна особого внимания молодых научных сил. Поныне собрание сведений о свойствах тел, напр., о их плотностях в связи с составом, еще нельзя считать ни настолько полным, ни достаточно систематическим, чтобы нельзя было ждать при первом приступе к работе интересных и новых результатов, если собрание данных будет направлено к решению многих представляющихся задач.

Выводы. Для суждения о сходстве и различии элементов важнейшие признаки суть такие измеримые, как кристаллическая форма, плотность, атомный вес и формы соединений.

Сходственно составленные соединения (принимая во внимание кристаллизационную воду), образованные элементами близкими по свойствам, часто имеют близкие кристаллические формы. Это — изоморфизм.

Изоморфные соединения сверх того могут выделяться в одном кристалле, образуя или определенные соединения (напр., $MgCa(CO^3)^2$ между доломитами) или изоморфные смеси во всевозможных пропорциях, как это часто замечается в природе и получается искусственно.

Судя по изоморфизму RSO^47H^2O или RCO^3 или $RK^2(SO^4)^26H^2O$, где R = Mg, Zn, Mn, Fe и пр., многие металлы представляют большое сходство с магнием. По изоморфизму железных и глиноземных квасцов установлен атомный вес алюминия.

Сходство форм наступает однако иногда и без одинаковости атомного состава. Это гомеоморфизм.

При известном изменении состава, напр., при замене одного элемента другим, совершается часто определенное изменение части кристаллической формы и сохранение других частей. Это параморфизм, гемиморфизм, морфотропия.

---

[1] Копп и др. допускают это особенно часто в применении к соединениям углерода. Это развито в моей Органической химии — стр. 56 (2-е издание).

[2] Уд. вес соединений магния больше, чем таких же соединений кальция, как и для металлов. Отношение опять то же, как между Na и K.

Основных форм, в которых атомы сочетаются в частицы, немного. Важнейших 8: RXn, где n изменяется от 1 до 8. Формы окислов суть:

$$R^2O,\ RO,\ R^2O^3,\ RO^2,\ R^2O^5,\ RO^3,\ R^2O^7,\ RO^4$$

Две первые формы—основные, последние кислотные, R^2O^3 и RO^2 промежуточные.

Элемент, образующий высший окисел R^2O^n, может давать и низшие, а летучие водородные соединения дают только элементы, образующие высшие окислы—от RO^2 до R^2O^7.

По мере возрастания в элементе способности соединяться с большим количеством кислорода уменьшается способность соединяться с водородом.

Водородных форм с одним атомом элементов четыре:

$$RH^4,\ RH^2,\ RH^3 \text{ и } RH.$$

Нормальные гидраты содержат столько же водорода, как и водородистые соединения RH^n того же элемента, и в них количество кислорода возрастает не более, как до 4 атомов: RH^nO^4.

Располагая элементы по величине их атомного веса, замечается, что свойства повторяются.

Периодический закон: свойства простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от величины атомного веса входящих элементов.

На этом основана периодическая система элементов, отвечающая аналогиям, формам соединений и свойствам простых и сложных тел. Она дает возможность исправлять величины атомных весов мало исследованных элементов (индий, церий, уран), предугадывать существование и свойства не открытых еще элементов (галлий = экаалюминию) и т. п.

Разделяя химический вес (атома, частицы) на плотность, получаются удельные объемы или объемы химически действующих тел.

Такие энергические простые тела, как легкие щелочные металлы и галоиды, обладают между всеми простыми телами наибольшим уд. объемом атома в твердом или жидком состоянии, а такие трудно действующие простые тела, как Pt, Au, Ag — наименьшим, что дает повод думать о легкой проницаемости первых и трудной вторых для посторонних атомов.

Это подтверждается тем, что легкие щелочные металлы, образуя окислы, дают объем меньший, чем объем металла. У других элементов прибавка кислорода и иных элементов всегда увеличивает объем.

Учение о кристаллических формах, об удельных объемах и о связи свойств с атомным весом должно составить основание частичной (молекулярной) механики, а потому эти области знания требуют дальнейшего систематического накопления фактических данных и теоретических исследований.

Глава XXXI — «Галлий, индий, таллий, церитовые и гадолинитовые металлы»

Стр. 926—927.

. . . За цинком, имеющим атомный вес 65, в III-й группе должно ждать элемента с атомным весом олова 68. Он будет в группе Al и следовательно дает соединения R^2O^3, RCl^3, $R^2(SO^4)^3$, квасцы и т. п. соединения, сходные с глиноземными. Его окись должна легче восстановляться в металл, чем глинозем, подобно тому как ZnO восстановляется легче MgO. Окись R^2O^3 должна иметь слабые, но ясно выраженные основные свойства, более резкие, чем у глинозема. Металл, восстановленный из окиси, должен иметь объем атома больший, чем

у Zn, потому что в 5 ряде, идя от Zn к Br, объем возрастает. А так как у Zn объем = 9,3, у As = 13,2, то для нашего металла должно ждать объема близкого к 11,5. Это видно из того еще, что объем Al = 10,5, In = 15,5, а наш металл в III-й группе помещается между Al и In. Если объем = 11,5, то при атомном весе около 68 плотность будет близка к 5,9. Большая летучесть Zn, чем Mg, дает право думать, что искомый металл будет летучее Al, а потому можно было надеяться открыть его путем спектральных исследований.

Такие свойства указаны были мною для аналога алюминия в 1871 году, и я предварительно назвал его (см. гл. 27) **экаалюминием**. В 1875 году Лекок де Буабодран, много работавший над спектральными исследованиями, в пиренейской цинковой обманке (из Пьеррфона) нашел новый металл. Он узнал его особенность и отличие от цинка, кадмия, индия и др. спутников цинка при помощи спектроскопических исследований (см. гл. 24) и получил в отдельности только несколько долей миллиграмма. Отделен он был от цинка сероводородом, потому что осаждается им из раствора раньше цинка. Далее указано было только, что углебаритовая соль осаждает окись из солей (глинозем, как известно, также осаждается). Открытый металл Лекок де Буабодран назвал **галлием**. Так как от экаалюминия и должно было ждать таких же свойств, какие наблюдены над галлием, то я это тотчас затем и указал в записках Парижской академии наук. Все дальнейшие наблюдения Лекок де Буабодрана это подтвердили. Началом служило то, что тотчас вслед затем он получил галлиевые квасцы, а наиболее веским доказательством послужило то обстоятельство, что плотность галлия сперва была найдена иная, чем вышеуказанная теоретическая, а потом, когда металл был тщательно очищен от натрия (служившего восстановителем), она оказалась как раз = 5,9, такою, какую должно было ждать для аналога алюминия—экаалюминия или галлия. Этим подтвердилась общность и применимость периодической системы элементов. Должно заметить, что до нее мы не имели никаких способов узнавать свойства и предсказывать существование неоткрытых элементов.

Для галлия остается еще сделать многое. Даже эквивалент его (в хлористом соединении должно ждать 39% металла, эквивалент должен быть близок к 22,5) ни разу еще не был определен, а потому нет уверенности во многих его свойствах.

Le Moniteur Scientifique Troisième Série, t. IX, 1879, 691—693. Перевод В. Я. Курбатова.

XX

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Переведено для Moniteur Scientifique из Annalen der Chemie und Pharmacie, Supplement-Band VIII, 1872, Шарлем Байе и просмотрено автором. *

Доктору К е н е в и л л ю

Улица Буси № 12 Париж. Март 1879

Вы пожелали включить перевод моей статьи «*О периодическом законе*» в Ваш очень ценимый журнал. Мне очень приятно видеть результаты моих размышлений переведенными на классический язык химической философии. Хотя уже семь лет прошло с тех пор, как я был занят обдумыванием этого вопроса, хотя статья была уже однажды переведена [1] с моего родного языка, хотя другие занятия [2] отвлекли мое внимание от вопроса об элементах, который однако развивался все более полно; хотя к тому же я хотел бы представить этот вопрос иначе, чем я сделал это семь лет назад, — тем не менее я все также твердо убежден, как и раньше, в высоком значении теорем, на которых основана моя статья, и потому я с особенным удовольствием в настоящее время узнал, что благодаря Вашему журналу мои идеи будут доступны усвоению их французами.

Имеется не мало обстоятельств, помогших популяризовать некоторые из логических следствий периодического закона:

1. Прежде всего считали мною высказанный закон повторением, но в иной форме, того, что было высказано другими. Заметка в Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft (174, 384) посвящена вопросу

---

[1] В 1871 г. Вреден перевел мою статью с русского на немецкий, а с последнего Байе перевел на французский для Вашего журнала, и я вполне удовлетворен переводом. А это письмо на французский язык переведено госпожей Жербиной.

[2] А именно сжимаемость, расширение и сопротивление газов, температура высоких слоев атмосферы, аэростатика, вопрос о происхождении нефти и т. д.

* [Переведено и здесь помещено лишь письмо доктору Кеневиллю, так как вся статья сама по себе совпадает с той, которая помещена в Lieb. Annalen (см. выше XI). В том же году, начиная с 14-XI, в Chemical News помещена та же статья, но пропущено обращение к доктору Кеневиллю и первые две фразы письма к нему. *В. К.*].

о приоритете. Теперь несомненно, что из периодического закона вытекают следствия, которых не осмеливались предвидеть прежние системы. Прежде имелась лишь схема, группировка, подчинение данных фактам, тогда как периодический закон владеет фактами и стремится углубить философские основы, управляющие таинственной природою элементов. Это стремление того же порядка, что закон Праута, но с той существенной разницей, что закон Праута арифметический, а периодический закон черпает свою сущность в сочетании механических и философских законов, определяющих характер и блеск современного нам развития точных наук. Он определенно утверждает, что природа элементов прежде всего зависит от их массы и представляет эту зависимость периодической. Возможно изменение выражения закона; можно найти более точное выражение этой зависимости; по моему убеждению, несомненно сохранится основной смысл, который дан периодическим законом, потому что он противоположен классической доктрине, утверждающей, что природа элементов зависит не от их массы, но от неизвестных причин. В 1872—1877 г. Густавсон и Потылицын доказали, что коэффициенты взаимного замещения простых тел зависят от атомного веса элементов в соответствии с периодическим законом.

2. Периодический закон потребовал изменения атомных весов многих еще недостаточно исследованных элементов, напр., индия, церия, иттрия, эрбия, дидимия и т. д. До появления этого закона не было оснований для сомнения в тех атомных весах, которые были обычно приняты для этих элементов. Теперь, после того как исследования и статьи Раммельсберга, Роско, Клеве, Гоглунда, Гильдебранда и других привели к тому же выводу, как и периодический закон, несомненно, что он приводит к истине, которая его и вызвала.

3. Периодический закон впервые дал возможность не только предсказать существование еще неизвестных элементов, но и определить физические и химические свойства тех простых тел и их соединений, которые еще оставалось открыть. Открытие металла галлия Лекок де Буабодраном, которого теперь я имею честь считать моим другом, может считаться утверждением периодического закона и считаться одной из блестящих страниц в летописях науки. Свойства, указанные в Comptes Rendues de l' Académie (22 ноября 1875), были подтверждены последующим изучением. Достаточно указать на четыре: образование галлиевых квасцов, эквивалент окисла, удельный вес металла (5,9) и атомный вес элемента. В настоящее время нужно признать, что до периодического закона не было возможности делать таких предсказаний. Кстати, здесь следует обратить внимание на то, что температура плавления галлия так низка, что он плавится при температуре человеческого тела. Казалось бы, что это свойство — неожиданно. Но это неверно; достаточно посмотреть на следующие ряды:

Mg	Al	Si	P	S	Cl
Zn	Ga	....	As	Se	Br
Cd	In	Sn	Sb	Te	J

Очевидно, что в группе Mg, Zn, Cd наиболее трудноплавкий металл имеет наименьший атомный вес; но в группах, начинающихся с S и Cl, наиболее трудноплавкие простые тела более тяжеловесны. В промежуточной группе, т. е. Al, Ga, In, нужно ожидать промежуточного явления, два крайние элемента, наиболее тяжеловесный (In) и наиболее легкий (Al), должны выше плавиться, чем средний, что и наблюдается в действительности. Добавлю еще к этому, что такое свойство тела, как температура плавления, определяется преимущественно молекулярным, а не атомным весом. Если бы имелась разновидность твердой серы, но не в форме S^6 (или может быть с еще более тяжелыми частицами S^n), но в виде S^2, в которые она превращается при 800°, ее температуры плавления и кипения были несомненно гораздо более низкими. Точно так же озон O^3 сгустится в жидкость и затвердеет легче, чем обычный кислород O^2. В нашей лаборатории начаты опыты для подтверждения этого обстоятельства.

Три упомянутых обстоятельства заставили химиков, несмотря на блестящие материальные изобретения, характеризующие нашу эпоху, обратить внимание на периодический закон. Следовало бы и мне сейчас самому дополнить то, чего нехватает по этому вопросу. Но сейчас я занят другими вопросами и вынужден предоставить заботы о развитии этого вопроса будущему и новым силам, которые, надеюсь, постараются дать столь успешным началам периодического закона новый философский облик, оперев его на устои, подкрепленные новыми опытами, которые придадут еще большую стойкость начатому зданию.

Добавлю еще три кратких соображения:

1. По моему, следующий способ расположения таблицы элементов дает наиболее легкое представление о периодических соотношениях.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Типические элементы	H Li; Na	Be;	B;	C;	N;	O;	F

Четные элементы

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			Нечетные элементы I	II	III	IV	V	VI	VII
											Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	...	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	...	As	Se	Br
Rb	Sr	Yt	Zr	Nb	Mo	...	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Cs	Ba	La	Ce	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
...	...	Er	Di?	Ta	W	...	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	...	...
...	...	...	Th	...	Ur	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

Римские цифры обозначают группы или формулы соединений.

2. Относительно недавно открытых новых элементов я считаю долгом пока молчать. В продолжение последних лет появились и исчезли такие металлы, как девий, моссандрий и другие, что заставляет быть очень осторожным. Следовало бы отметить лишь иттербий

Марииньяка (Archives des sciences physiques et naturelles, 1878, 15 ноября, № 251), потому что имя исследователя является достаточным доказательством. Но после серии новых металлов Деляфонтена он сам просит, чтобы другие начали новые исследования в столь трудно доступной и столь использованной области, как гадолинитовые земли. То же самое еще сейчас можно говорить об окиси дидимия. Нужны новые исследования. Спектры поглощения растворов и эквиваленты окисей не могут быть достаточными показателями индивидуальности элемента, потому что в разных степенях окисления и в солях разной степени основности, спектр поглощения и эквиваленты окислов могут быть различными у того же самого элемента, как это наблюдалось для церия, урана, железа, хрома и т. д.

3. Я хотел бы обратить внимание химиков на три положения, выдвинутые в последней главе, и на следствия, которые вытекают из их строгого применения к органическим соединениям (особенно к ненасыщенным). Таким образом можно обойтись без гипотез, объяснить случаи изомерии и сделать новые выводы, пока еще неиспользованные для изучения.

Примите уверение и прочее

Д. Менделеев

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin, 1880, Jarrgang XIII. Стр. 1796—1804. Перевод В. Я. Курбатова

XXI

К ИСТОРИИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА [1]

(Переведено на немецкий Г. Вагнером)

Получено 10 мая

В ответ на претензии господина Лотара Мейера (эти Berichte, XIII, 259) относительно открытия и развития периодического закона (стр. 265) посылаю в библиотеку Германского химического общества два выпуска Журнала Русского Химического Общества, содержащие мои первые напечатанные оригинальные статьи, касающиеся о периодическом законе. Оба выпуска появились в 1869 г. и содержат: 1) на стр. 60—77 мой доклад, прочитанный на происходившем 6/18 марта 1869 г. заседании Русского Химического Общества под заглавием: «О соотношении между свойствами и атомным весом элементов», 2) мое сообщение «О атомном объеме элементов» [2] на стр. 229—230 оттиска протоколов 2-го Съезда русских естествоиспытателей в Москве, где оно сделано на собрании 23 августа 1869 г.

Обе эти статьи появились раньше статьи господина Л. Мейера (Ann. Chem. Pharm. 1870, Suppl., т. 7), которую он пометил «Декабрь 1869 г»., и из которой я, по его словам, «признал почти все верным, что я (Л. Мейер) добавил к его (Менделеева) работе» (эти Berichte, XIII, 263) и «Менделеев, позже, не упоминая меня (Мейера) (стр. 263), использовал факты».

Из перевода нескольких мест из моих статей (март и август 1869), которые я привожу здесь, ясна неправильность утверждений Л. Мейера, тем более, что господин Л. Мейер цитирует реферат, появившийся в Zeitschrift f. Chemie, 1869, стр. 406, а редакция журнала указывает в этом реферате на самый источник, т. е. на мою статью, стр. 60. Поэтому господин Л. Мейер не мог ее не знать.

---

[1] Эту статью нужно считать второю, так как я уже сообщал об этом законе в этих Berichte, IV, 348. Тогда закон не был еще признан. Я здесь не буду повторять вышеприведенное.

[2] Самый доклад появился в отчетах съезда естествоиспытателей (стр. 62) в 1870 г.

Я привожу перевод указанных мест: стр. 69—«все сличения, сделанные мнсю 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». [1]

Стр. 69: «Вероятно рациональнее расположить прилагаемую таблицу [2] следующим образом: [3]

«Вверху:	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl
	—	—	Ca	Sr	Ba	Pb»
«Внизу:	O	S	Se	Te	—	—
	F	Cl	Br	J	—	— »

Стр. 70 и 71: «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
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	—	—	— » [4]

«При этом ряд Cr, Mn, Fe, Ni, Co должен составить переход (пай от 52 до 59) от нижней части 3-го столбца (где K, Ca..., V = 51) к верхней части 4-го столбца (т. е. к Cu = 63,4), а также как Mo, Rh, Ru, Pd составят переход от 5-го столбца к 6-му (к серебру), а Au, Pt, Os, Ir, Hg от 8-го к 9-му). [5] Система получится спиральная. В этой

---

[1] Этими словами целиком выражена основная идея.

[2] Эта таблица появилась в Zeit. für Chemie, 1869, стр. 406 и приведена в статье Л. Мейера (Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7 и эти Berichte, XIII, 261). Она была самой первой, которую я (на ней дата 18/III, 1869) опубликовал под названием «Essai d'une système des Elements d'aprés leurs poids atomiques et réactions chimiques» par D. Mendelejeff.

[3] Эта форма очень сходна с данной в конце статьи.

[4] В этом виде периодическая система элементов известна больше всего, а первоначально, в вышеприведенном виде те же самые почти группы (Li, Be, B, C, N, O, F) и та самая последовательность четных и нечетных рядов, как в моей статье (в Ann. Chem. Pharm., Suppl., т. VIII) и также в этих Berichte III, 992 и XIII, 264.

[5] Эта восьмая группа в позднейшей редакции периодического закона. В только что приведенных словах — идея, что все элементы сопоставляются в один непрерывный ряд, состоящий из отдельных, следующих друг за другом периодов (единственный ряд), на что г-н Лотар Мейер с особенно настойчиво указывает и выдвигает (эти Berichte, XIII, 261—265), — совершенно ясно выражена.

системе сходство преимущественно заметно в числах рядов через один, [1] напр , во 2-ой строке у Be, Ca, Sr, Ba, Pb, так же как у Mg, Zn, Cd». «Если в этой системе разделить члены наиболее сходственные, то получится система такого рода»:

«Вверху будут:	Li	K	Rb	Cs
	Be	Ca	Sr	Ba
В средине 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 изменяют существа системы».

Стр. 75, 76, 77: «В заключение считаю не лишним перечислить результаты вышесказанного:

1) Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств. [2]

2) Сходственные по химическим отправлениям элементы представляют или близкие атомные веса (подобно Pt, Ir, Os), или последовательно и однообразно увеличивающиеся (подобно K, Rb, Cs). Однообразие такого увеличения в разных группах укрывалось от предшествовавших наблюдателей, п. ч. они при своих сличениях не воспользовались выводами Жерара, Реньо, Канницаро и др., установившими истинную величину атомного веса элемента.

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 [3] и повторяется в других рядах.

---

[1] Этими словами я вполне ясно сказал (в марте 1869 г.), что я с самого начала отличаю четные ряды от нечетных, что г-н Лотар Мейер приписывает себе, если считаться с указаниями г-на Лотар Мейера (l. c. стр. 263), при чем он старается убедить читателя, что будто бы я заимствовал это указание из статьи г-на Лотар Мейера (Annales Chem. Pharm. VII) в моей более поздней статье (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII).

Это неправильно, так как статья г-на Лотар Мейера появилась в 1870 году, тогда как моя, которую я здесь привожу, появилась в марте 1869 г., и г-н Л. Мейер цитирует их в своей статье, где он ссылается на Zeitschrift für Chemie).

Упрек, «не называя меня» (эти Berichte — XIII 263), который делает мне Л. Мейер, я не хочу применять к нему.

[2] Слово «периодичность» в оригинале подчеркнуто (Berichte — XIII, 261).

[3] Этот ряд=типический; из этого одного уже вытекает смысл всей системы. Она была г-ну Мейеру известна раньше появления моей статьи в Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7 (декабрь 1869 г.) из реферата г-на Рихтера, который был напечатан в этих Berichte, II, 553. Ничего в какой-нибудь степени похожего нет в первой статье г-на Мейера («Moderne Theorien», I Auflage, 1864, см. также таблицу на стр. 260 этих Berichte XIII).

4) Распространеннейшие в природе простые тела имеют малый атомный вес. [1]

5) Величина атомного веса определяет характер элемента, [2] как величина частицы определяет свойства сложного тела, а потому при изучении соединений должно обращать вимание не только на свойства и количество элементов, не только на их взаимодействие, но и на вес их атома. [3]

6) Должно ожидать открытия еще многих неизвестных простых тел, напр., сходных с Al и Si элементов с паем 65—75. [4]

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

8) Некоторые аналогии элементов открываются по величине веса их атома. [5]

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 мне известно, до сих пор не обращалось почти никакого внимания». [6]

---

[1] Это основное положение я подробнее развил и разобрал при рассмотрении условий образования нефти (Revue scientifique 1877, 18; см. также A b i c h's Abhandlung im Jahrbuch d. k. k. geol. Reichsanstalt, 1879, XXIX, 176).

[2] Статья г-на Л. Мейера, появившаяся в 1870 году, почти дословно повторяет заглавие, которое я выставил в докладе, им цитированном («Природа элементов как функция их атомного веса» (см. также стр. 69 переведенного текста). Однако этим самым я хочу сказать лишь, что г-н Мейер после ознакомления с сущностью моего доклада невольно только повторяет то, что мною сказано, ничего своего не добавляя.

[3] Исследования моих бывших учеников и теперешних друзей гг. Густавсона и Потылицына подтвердили эту мысль.

[4] Открытие галлия Ga = 68 в 1875 г. подтвердило это выставленное мною в 1869 г. положение.

Теперь не хватает экасилиция Es=72. Я утверждаю, что не надеялся при жизни на столь блестящее доказательство периодического закона, как открытие г-на Лекок де Буабодрана.

[5] В марте 1869 г. я думал, что уран — аналог бора и алюминия (U = 116?). На этом месте я позже поставил индий и предложил поэтому удвоить атомный вес урана, что подтвердил г-н Роско. Раньше чем определение Бунзена стало мне известно, я определил теплоемкость индия, но опубликовал результат позже (Bulletin de l'Academie Imp. des Sciences de St.-Pétersburg VIII, 1870, 24-XI), так как я одновременно предполагал определить теплоемкости церия и урана (последний мне не удалось получить в сплавленном состоянии). В августе 1869 г. (см. цитированный протокол стр. 229 и 230) я не ставил уран туда, куда я его первоначально предполагал поставить, так как я уже был уверен, что атомные веса Ce, In, Ur, Yt будут изменены, следовательно и в этом случае г-н Мейер не обогнал меня. Из Бюллетеня С.-Петербургской Академии, т. VIII я цитирую то, что касается г-на Л. Мейера (Ann. Chem. Pharm., VII, Supplément XIII, стр. 354, 1870) «Л. Мейер использовал предложенную мною статью на основании кратких выдержек (Zeitschrift für Chemie, 1869, 405), не зная моих оригинальных статей (см. выше). Он, однако, впервые сказал, что вследствие предложенного мною закона индию надо придать атомный вес 75 вместо 113, что теперь подтвердил Бунзен и что я независимо от него предложил».

[6] Когда г-н Л. Мейер утверждает (эти Berichte, XIII, 259), что он имел периодический закон в мыслях в 1864 г., то это опровергается данной им таблицей (стр. 260), в которой все аналогии были известны до него и определены валентностью. Так вообще было принято, что C, Si, Sn, Pb четырехвалентны, N, P, As, Sb, Bi трехвалентны и т. д. и что отношение их атомных весов равно отношению между O, S.

Стр. 229 и 230: «Д. И. Менделеев сообщает относительно замеченной им периодичности [1] атомных весов элементов и предложенной на основании этого в текущем году 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, B, C, 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 Праута и 9) указывает даже на отношение элементов по взаимному их сродству. Сверх 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»: [2]

«Атомн. веса	Ag = 108	Cd = 112	Sn = 118	Sb = 122
Удельн. веса	10,5	8,6	7,3	6,7

Атомн. веса	Te = 128	J = 127 [3]
Удельн. веса	6,2	5,0

Se, Te или F, Cl, Br, J. Если бы действительно г-н Л. Мейер думал о периодическом законе, то заметил бы, что, например, отношение B = 11 к Al = 27 равно отношению C = 12 к Si = 28. Этого параллелизма у него не имеется, потому что последний раньше не был известен и потому что г-н Л. Мейер считает валентность основным свойством элементов (l. c. 265). С этой точки зрения он никогда не мог думать, что основное свойство элементов — их атомный вес; иначе должен был бы г-н Мейер рассматривать трехвалентный бор не как аналог алюминия, которого валентность четная равна 4 или 6, подобно железу (l. c. 260).

[1] Повторение слова «периодичность» ясно указывает, что я считал с самого начала (март 1869) периодичность основным признаком предложенной мною системы элементов. Отсюда ясно, что это слово я вовсе не заимствовал от г-на Л. Мейера (эти Berichte, XIII, 263).

[2] Для наглядности здесь приведены удельные веса, а в тексте и в статье говорится только об удельных объемах, так что и в этом не существенном отношении г-н Л. Мейер не обогнал меня в своем докладе, появившемся в 1870 году, так как моя заметка была прочтена и напечатана в августе 1869 г. и могла быть известна г-ну Л. Мейеру.

[3] Когда я получил (в начале 1870 г.) из Москвы корректуру моей статьи «Об атомных объемах элементов», то я поместил в конце ее следующее добавление, из которого ясно, как мало я склонен сам возбуждать вопрос о приоритете. Стр. 71, 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 Л. Мейера, трактующая о том же предмете. Выводы г. Мейера основаны на допущении предложенной мною системы элементов и согласны с теми, которые сделаны мною в отношении 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 первен-

Из этих выдержек и из сделанных к ним добавочных указаний ясно: 1) что я в марте и в августе 1869 г. дал выражение всех идей, которые представляют и на сегодня основу периодического закона, 2) что г-н Л. Мейер перед мною не имел представления о периодическом законе и после меня нового ничего не прибавил, 3) что г-н Л. Мейер первый из всех немецких химиков принял внешнюю сторону идей, соответствующих периодическому закону, 4) однако не вник во внутреннюю сущность периодического закона после появления моего первого (в 1869 г.) доклада, так как в своем опубликованном тогда (в 1870 г.) докладе (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII) он, хотя и в иной форме, повторил то же, что я сказал перед ним, и оставил неразвитыми те стороны по существу вопроса (состав окислов, [1] предсказание неизвестных до сих пор элементов, изменение атомных весов элементов Ce, Yt, Ur и т. д.), которые только и могли доказать правильность и всеобщность закона.

Эти стороны я должен был сам объяснить, что и сделал в 1870—1875 гг. На все эти стороны я предварительно указал уже в моем первом докладе (март 1869 г.). Если что новое и прибавлено для развития учения о периодическом законе, то это сделал г-н Р. И. Карнелли. Он показал (эти Berichte, XII, 440; Philosoph. Magaz. Oct., Nov., Dec. 1879), что температура плавления и магнитные свойства периодически зависят от атомных весов.

Ко всему вышесказанному считаю нужным добавить, что английские журналы (напр., Philosoph. Magaz. Oct. 1869, 310) утверждают, что г-н Ньюлендс дал в 1864 г. раньше меня закон, подобный периодическому (Chem. News X, 59, 194 и XIII, 113). До сих пор не удавалось получить этого года Chem. News. Допустим даже, что наши основные идеи совершенно одинаковы, и что «испытания», которые приписывает себе г-н Л. Мейер (эти Berichte, XIII, 261), в этом смысле удачны, то я должен напомнить, что до Лавуазье, Кирхгоф и Р. Мейер высказали соображения, которые обосновали славу этого ученого. Справедливо считать творцом научной идеи того, кто не только признал философскую, но и реальную стороны идеи, который сумел осветить вопрос так, что каждый может убедиться в его справедливости, и тем самым сделал идею всеобщим достоянием, так как только тогда идея будет вечной, как материя. Здесь нужно прибавить следующий мало известный пример: Мариотт на целое столетие раньше Лавуазье определенно говорил (Oeuvres de Mr. Mariotte, Лейден, изд. Р. Вандер, 1717, 656): «La Nature ne fait rien de rien et la matière ne se perd point». «Природа не может что нибудь

стве (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».

[1] Тем не менее я уже касался этого вопроса, как видно из протокола заседания Русского Химич. Общества, состоявшегося 2—14 октября 1869 г. (Журнал Русского Химического Об-ва 1869, стр. 213) и из краткого реферата г-на Рихтера (эти Berichte, II, 553); см. также статью Л. Мейера в этих Berichte, VI, 102.

сотворить из ничего, и вещество не исчезает».). Однако Лавуазье не ему обязан своим основным положением, потому что он взял новое положение непосредственно из природы, совершенно так же, как если бы кто-нибудь приготовил новое тело (но не создал его). Возможно, что г-н Ньюлендс высказал закон, подобный периодическому, раньше меня, однако этого я не могу сказать о г-не Л. Мейере.

Так как я знаю, что в мире идей, совершенно так же, как в материальном, «из ничего ничто не может создаваться», то я хочу указать здесь, что между всеми приведенными мною учеными (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 138), которые раньше меня занимались сравнением величин атомных весов элементов, я считаю, что обязан преимущественно двум: Ленсену и Дюма. Я изучил их исследования, и они меня побудили искать действительный закон. Г-ну Ньюлендсу, равно как и г-ну Л. Мейеру, современное состояние вопроса о периодичности элементов ничем не обязано.

Чтобы сделать совершенно ясным мой взгляд относительно вопроса о приоритете, хочу добавить, что я только потому вмешался в это дело, что г-н Л. Мейер (эти Berichte, XIII, 263) высказал мнение, будто бы я взял от него нечто для развития периодического закона, не упоминая его имени. Если бы у него не имелось этих слов, то я предоставил бы ему высказывания такого рода, что он установил периодический закон в его «Moderne Theorien» (1864), так как я уже однажды об этом говорил (эти Berichte, IV, 348) и убежден, что всеобщее мнение в конце концов придет к истине. Теперь же я не мог бы оставить без ответа статью Л. Мейера и тем более, что он мне лично прислал отдельный оттиск своего доклада. На письмо я ответил бы письмом, на статью я отвечу статьей, на таблицу — таблицей, на 1870 г.—1869 годом, на декабрь — мартом и августом, так как упреки сделаны столь знаменитым ученым, как Л. Мейер, и я могу рассматривать их только как заблуждение.

В заключение я привожу форму расположения элементов в таблице, которую я в настоящее время считаю лучшим и полнейшим выражением гармонии элементов или периодического закона, а также наиболее удобным в типографском отношении.

Эта таблица очень сходна с первоначальной (март 1869) и идентична с напечатанной в «Moniteur scientifique» Quesneville'я (1879 — июль, 3) или в 3-ем издании «Основ Химии» (1877, стр. 1432).

Группа	Ряды: 1	2		4	6	8	10	12
I		Li = 7	Типические элементы	K (39)	Rb (85)	Cs (133)	—	—
II		Be = 9,2		Ca (40)	Sr (87)	Ba (137)	—	—
III		B = 11		? Sc [1]	Yt (89?)	? Di (139?)	Er (175?)	—
IV		C = 12		Ti (48)	Zr (90)	Ce (141)	? La (180?)	Th (231)
V		N = 14		V (51)	Nb (94)	(?) [2]	Ta (182)	—
VI		O = 16		Cr (52,5)	Mo (96)	?	W (184)	Ur (240)
VII		F = 19		Mn (55)	—	—	—	—
				Fe (56)	Ru (103)	—	Os (194?)	—
VIII				Co (58,6)	Rh (104)	—	Ir (195?)	—
				Ni (58,6)	Pd (106)	—	Pt (197)	—
I	H = 1	Na = 23		Cu (63,5)	Ag (108)	—	Au (197)	—
II		Mg (24)		Zn (65)	Cd (112)	[3]	Hg (200)	—
III		Al (27,3)		Ga (69)	In (113)	—	Tl (204)	—
IV		Si (28)		? ? ?	Sn (118)	—	Pb (206)	—
V		P (31)		As (75)	Sb (120) [4]	—	Bi (208)	—
VI		S (32)		Se (79)	Te (125?)	—	—	—
VII		Cl (35,5)		Br (80)	Jod (127)	—	—	—
	Ряды	3		5	7	9	11	

С.-Петербург 4/16 апреля 1880 г.

[1] Как известно, г. Клеве предлагает это место для исследованного им скандия.
[2] Это место мог бы занять дидимий (Di = 146), если бы его окиси отвечала формула DiO^2, а перекиси Di^2O^5.
[3] На это место Карнелли (Philos. Magaz., 1869, стр. 312, окт.) ставит открытый г-ном Даллем норвегий, Ng = 146.
[4] Cooke Proceedings of the amer. Academie (март 1880), стр. 251.

Журнал Русского Физико-Химического Общества, т. XIII, отд. 1, вып. 8, 1881 г. Стр. 517—520.

XXII

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Отделения химии Р. Ф.-Химического Общества

8 октября 1881 г.

Д. Менделеев сообщил по поводу многих вновь открытых Мариньяком, Деляфонтеном, Клеве и Нильсоном цериговых 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 светящий 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 роде) окиси, можно видеть, что все цериговые и гадолинитовые металлы распадаются на следующие группы: 1) окись скандия 45,35; 2) окись иттрия 75,7; 3) окись лантана 108, церия 110, дидимия 114; сюда же окись филиппия (Деляфонтен) 99, тербия 115 (Мариньяк), эрбия 117,7 (Мариньяк) или 127 (Клеве), $Y\alpha$ 120 и $Y\beta$ 115,6 (Мариньяк); 4) окись иттербия 130,3; тория 121 и еще сомнительная деляфонтеновская окись дециния 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 ут

---

* [Здесь Tr = нынешнему Tb. *В. К.*]

верждается тем, что он дает нерастворимую (в растворе K^2SO^4) двойную сернокислую соль (у BeO — она растворима) и имеет исключительно малый эквивалент окиси. Столь же явственно положение Y, La, Ce и Th в четных рядах системы и в соседстве с Ti, Zr, Nb и Ta, сопутствующими в природе аналогами Ce 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 дидимиевых 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 г., стр. 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 обра-

	Период		1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й
R^2O	I		Li = 7	K 39	Rb 85	Cs 183	— —	— —
RO	II		Be = 9	Ca 40	Sr 87	Ba 137	— —	— —
R_2O^3	III		B = 11	Sc 44	Y 89	La 138	Yb 173	— —
RO^2	IV	(H^4C)	C = 12	Ti 48	Zr 90	Ce 142	— —	Th 231
R_2O^5	V	(H^3N)	N = 14	V 51	Nb 94	Di 146	Ta 182	— —
RO^3	VI	(H^2O)	O = 16	Cr 52	Mo 96	— —	W 184	U 240
R^2O^7	VII	(HF)	F = 19	Mn 55	— —	— —	— —	— —
RO^4				Fe 56	Ru 103	— —	Os 192?	— —
	VIII			Co 58	Rb 104	— —	Ir 193	— —
				Ni 59	Pd 106	— —	Pt 195	— —
R^2O	I	H = 1 [1]	Na = 23	Cu 63	Ag 108	— —	Au 196	— —
RO	II		Mg 24	Zn 65	Cd 112	— —	Hg 200	— —
R^2O^3	III		Al 27	Ga 69	In 113	— —	Tl 204	— —
RO^2	IV	(H^4R)	Si 28	?? 72	Sn 118	— —	Pb 206	— —
R^2O^5	V	(H^3R)	P 31	As 75	Sb 120	— —	Bi 209	— —
RO^3	VI	(H R)	S 32	Se 79	Te 125?	— —	— —	— —
R^2O^7	VII	(HR)	Cl 35,5	Br 80	J 127	— —	— —	— —

[1] Двойною чертою обведены типические элементы. Вверху таблицы четные, внизу нечетные ряды.

зование их в присутствии щелочей и сильных окислителей; 2) возможность существования основных солей, подобных UO^2X^2, $ZrOX^2$ 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 цериговые 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, 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 R^2O^3 около 83 (если он дает соли RX^3, а если образует основные, напр., $R^2O^2X^2$, то высший эквивалент); он будет давать окрашенные окислы и станет окисляться в RO^2, RO^3 и R^2O^7. Некоторую уверенность в том, что периодический закон будет хорошо применяться именно к цериговым и гадолинитовым металлам, Менделеев основывает на том, во-первых, что предложенное им в 1870 г. [1] на основании периодического закона изменение атомного веса Ce, Y и т. п. (из RO в R^2O^3) 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. [2] 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, Ofvesigt of kongl. Vet.-Acad. Forhandl. 1879, № 7, Stokholm. p. 9), а этого бы не случилось, если бы периодическая система не дала возможности правильно понимать и охватить свойства цериговых и гадолинитовых металлов. Затем Менделеев у п о м я н у л, что предлагаемое Нильсоном и Петерсоном возвращение к прежней формуле окиси бериллия Be^2O^3 не должно допустить, ибо атомная теплоемкость при переходе от Li к B и C через Be должна быть именно такова, какою ее нашли эти исследователи. А уменьшение атомной теплоемкости 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 Этаром перемещение B из III группы в V, тем более, что существование $BOCl^3$, указанное Конклером, 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^5, тем более, что борнофтористоводородная кислота BHF^4 давно известна.

---

[1] Bulletin de l'Ac. de Sc. 1870, t. VIII.

[2] Журн. Русск. Химич. Общ. 1871 г. Вып. 2, Liebig's Ann. Suppl. XIII, p. 198.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

РАСПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ГРУППАМ И РЯДАМ

Основы химии, 4-е издание, стр. XV

Группа	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Ряд 1.	· H			RH^4	RH^3	RH^2	RH	Водородн. соедин.
— 2.	Li ·	Be ·	B ·	C ·	N ·	O ·	F ·	
— 3.	· Na	· Mg	· Al	· Si	· P	· S	· Cl	
— 4.	K	Ca ·	Sc ·	Ti ·	V ·	Cr ·	Mn ·	Fe. Co. Ni. Cu.
— 5.	· (Cu)	· Zn	· Ga	· ?	· As	· Se	· Br	
— 6.	Rb ·	Sr ·	Y ·	Zr ·	Nb ·	Mo ·	— ·	Ru. Rh. Pd. Ag.
7.	· (Ag)	· Cd	· In	· Sn	· Sb	· Te	· J	
— 8.	Cs ·	Ba ·	La ·	Ce ·	Di ·	— ·	:	— — — —
— 9.	· —	· —	· —	· —	· —	· —	· —	
— 10.	— ·	·	Yb ·	— ·	Ta ·	W ·	— ·	Os. Ir. Pt. Au.
— 11.	· (Au)	· Hg	· Tl	· Pb	· Bi	· —	· —	
— 12.	— ·	— ·	— ·	Th ·	— ·	U ·	— ·	
	R^2O	R^2O^2 RO	R^2O^3	R^2O^4 RO^2	R^2O^5	R^2O^6 RO^3	R^2O^7	Высшие окислы RO^4

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ,

ОСНОВАННАЯ НА ИХ АТОМНОМ ВЕСЕ,

ВЫРАЖАЮЩАЯ ИХ СХОДСТВО

и

соответствующая их способности к соединению с кислородом, водородом и др. элементами

РАСПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ПЕРИОДАМ

Основы химии, 4-е издание, стр. XVI

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

Вверху таблицы элементы четных, внизу—нечетных рядов

Основы Химии, 4-ое издание, 1881 г. Часть I—предисловие, часть II—гл. XXVII и XXXI.

XXIII

ВЫПИСКИ ИЗ 4-ГО ИЗДАНИЯ ОСНОВ ХИМИИ

[В 4 издании «Основ Химии» изменения в тексте относительно периодического закона не существенны. Приводим из предисловия два отрывка, касающиеся вопросов строения вещества, так как впервые упоминается скандий.

Глава XXVII повторяет соответственную главу 3 издания, но имеет вставки:

1) Стр. 676 — О соотношении окислов и водородистых соединений.
2) Стр. 677 — 678 — О сходстве по группам и по периодам, т. е. о приближении свойств легких элементов группы к свойствам элементов соседних групп направо, и у тяжелых — к соседям налево.
3) Стр. 684 — О соотношении периодичности с магнитными свойствами элементов.
4) Стр. 686 — Здесь перепечатывается таблица «Удельные объемы простых тел».
5) Стр. 687 — Таблица «Удельные объемы окислов».

XXXVI глава:

6) Стр. 744 — 746. — О галлии, индии и т. д.
7) Стр. 750 — О скандии и редкоземельных элементах. *В. К.*]

Предисловие

Отрывок 1-ый, стр. VII—VIII

. . . Общий строй нашей науки в том виде, как я его понимаю и стараюсь излагать, заключает в себе задатки еще большего далекого и существенного развития. Вся прелесть и все особенности юности — видны в химии. Ее поле деятельности ясно определилось, знают уже, как и куда итти, идут без страха и с уверенностью в успехе; а между тем верная дорога еще не известна, еще недостает общего связующего начала, дающего силу, свойственную зрелости. Знания, относящиеся к количественной стороне химических превращений, далеко опередили изучение качественных отношений. Связь этих двух сторон, по моему мнению, составит нить, долженствующую вывести химиков из лабиринта современного, уже значительного, но отчасти одностороннего запаса данных. Такую связь я сам старался разыскать; она лежит в основе той *периодической системы элементов*, которой подчинено все мое изложение. Когда (в 1869 г.) я предлагал ее в первом издании этого сочинения, во мне еще не было полной уверенности в общей применимости основного начала периодической системы, вы-

ражаемого словами: *свойства атомов и частиц зависят прежде всего от их массы*. Теперь эта уверенность родилась. В 1871 году, [1] исходя из основных положений системы, приведенной в начале и в конце этого сочинения, я указал на некоторые новые следствия, до тех пор не предвиденные. Надо было изменить атомные веса некоторых элементов, а именно — церитовых, урана, индия. Последующие исследования несомненно подтвердили это следствие. С другой стороны, указанное начало дало возможность предугадать свойства еще неизвестных элементов. В 1875 году и это следствие нашло оправдание в открытии, сделанном Лекок де-Буабодраном, металла галлия, который оказался обладающим всеми свойствами, заранее указанными мною для неизвестного еще элемента, сходного с алюминием, а поэтому предварительно названного мною экаалюминием. В 1880 году Нильсон, в Упсале, над скандием точно так же оправдал предсказанные свойства экабора. Почти тогда же Карнелли, в Манчестере, указал соответствие с моею системою таких магнитных и диамагнитных свойств простых тел, которые вовсе не имелись в виду при установлении системы и на первый раз кажутся ничем не связанными с химическими качествами элементов, служившими основанием системы. Убедившись таким образом, с разных сторон, в правдивости основного начала, положенного мною в основу моего труда, я провожу в этом издании строже, чем в предшествующих, все следствия, вытекающие из основного указанного выше начала, первоначально допущенного мною, как гипотеза. Но все же, я понимаю, что истинный путь дальнейшего развития нашей науки еще не найден, что скоро в ней должно ждать больших изменений и дальнейшего быстрого движения. И мне желательно, по мере моих сил, при помощи предлагаемого сочинения, возбудить в наших начинающих, молодых и свежих силах то упорное стремление к научным завоеваниям, которое составляет один из вернейших признаков наступившего народного развития. Наука, познавая бесконечное, сама бесконечна.

Отрывок 2-й, стр. IX—XI

. . . При всем разнообразии возможных ныне гипотетических представлений в химии, всякие обобщения сводятся в наше время на следующий прием: свойства тел (простых и сложных) изучаются в зависимости от элементов, содержание которых в них признается, а затем (индуктивным путем) изучаются, определяются или отыскиваются коренные свойства самых элементов и на основании их угадываются (путем дедукции) свойства простых и сложных тел, в которые входят элементы. Вся сущность теоретического учения в химии лежит в отвлеченном понятии об элементах. Найти их коренные свойства, определить причину их различия и сходства, а потом, на основании этого, предугадать свойства образуемых ими тел, — вот путь, по которому наша наука твердо пошла со времени Лавуазье, и еще не мало

[1] В статьях, помещенных в журнале Русского Химического Общества и в Анналах Либиха.

остается сделать здесь и еще много поводов к разноречию в миросозерцании, построенном на основании этого представления. А так как главный интерес химии — в изучении основных качеств элементов, природа же их нам еще вовсе неизвестна, и так как для них мы поныне твердо знаем только два измеряемые свойства: способность давать известные формы соединений [1] и их свойство, называемое весом атома, то остается только один путь к основательному с ними ознакомлению — это путь сравнительного изучения элементов на основании этих двух свойств. Легко видеть, что способность элементов — давать те или другие, во всяком случае немногочисленные формы соединений, — находится в явном согласии с атомным весом, зависит от него, а потому вся сущность, вся природа элементов выражаются в их весе, то-есть в массе вещества, вступающего во взаимодействие. Это можно формулировать следующим образом: физические и химические свойства элементов, проявляющиеся в свойствах простых и сложных тел, ими образуемых, стоят в периодической зависимости (образуют периодическую, волнообразную, функцию, как говорят в математике) от их атомного веса. Изучение и сравнение атомных весов должно лечь в основание всех построений о свойствах элементов, как я это и стараюсь воспроизвести во всем этом сочинении, и я думаю, что все сближения и сравнения элементов будут шатки, если они не основаны на соотношениях, замечаемых между атомными весами элементов. Это уясняется тем общим соображением, согласным с духом физико-механических учений, что от веса атомов, пропорционального их массе, должны зависеть прежде всего все их свойства в состоянии статическом, равно как и в динамическом, в физическом покое и в химическом движении. Но затем рождаются невольно вопросы о том, что же такое выражает самый вес атомов, какая ближайшая причина зависимости свойств от массы, почему малое изменение в весе атомов производит известное периодическое изменение в свойствах, и целый ряд тому подобных вопросов, решение которых даже гипотетическое, по моему мнению, не под силу еще современной науке. В будущем, когда настанет черед решения и этих вопросов, можно ожидать и теоретического определения самих простых тел, подобно тому, как теоретически определяются уже сложные тела; но поныне кругозор химиков ограничивается понятием об элементах, как о последних гранях научного анализа, и химию, в современном ее состоянии, можно поэтому называть учением об элементах, если механику называют учением о силах, а физику учением о методах исследования природы. Если читатели этого сочинения, кроме ознакомления с зако-

[1] Это свойство элементов называют также их атомностью, но так как с этим понятием соединяется ряд иных представлений (постоянство форм, разделение соединений на атомные и частичные, связь элементов определенным числом сродств и т. п.), которые я считаю неудовлетворительными, а иные даже произвольными, то и стараюсь употреблять, для избежания двусмыслия, вместо слова «атомность» то — название «формы соединений», то — понятие эквивалентности, хотя и не избегаю слова «атомность», потому что считаю его наиболее распространенным и выразительным.

нами и фактами, характеризующими элементы, успеют получить интерес к дальнейшему изучению их свойств и природы, то цель моя будет уже достигнута. Научных деятелей, разрабатывающих основной вопрос естествознания — о химических элементах, желал бы особенно видеть в числе молодых русских читателей этого сочинения, для ознакомления которых с основными истинами и задачами в учении об элементах оно преимущественно и назначается.

Глава XXVII — «Сходство элементов и их система»

Стр. 676

. . . В том обстоятельстве, что **кислотные гидраты** и соли с одним атомом элемента во всех высших формах **содержат не более четырех атомов кислорода**, как и высшая соляная форма RO^4, видно, что образованием солеобразных окислов управляет некоторое общее начало, которое всего проще искать в коренных свойствах кислорода. Гидрат окисла RO^2 в высшей форме есть $RO^2 2H^2O = RH^4O^4 = R(HO)^4$. Таков, напр., гидрат кремнезема и соли (моносиликаты), ему отвечающие $Si(MO)^4$. Окисел R^2O^5 отвечает гидрату $R^2O^5 3H^2O = 2RH^3O^4 = 2RO(OH)^3$. Такова ортофосфорная кислота PH^3O^4. Гидрат окисла RO^3 есть $RO^3H^2O = RH^2O^4 = RO^2(OH)^2$, напр., серная кислота. Гидрат, отвечающий R^2O^7, есть очевидно $RHO^4 = RO^3(OH)$, напр., хлорная кислота. Здесь, кроме содержания O^4, должно заметить еще то, что **количество водорода в гидрате равно содержанию водорода в водородистом соединении**. Так кремний дает SiH^4 и SiH^4O^4, фосфор PH^3 и PH^3O^4, сера SH^2 и SH^2O^4, хлор ClH и $ClHO^4$. Этим, если не объясняется, то по крайней мере связывается в стройную и общую систему то, что **элементы способны соединяться с тем большим количеством кислорода, чем менее могут они удерживать водорода**. В этом законе должно искать ключ к пониманию всех дальнейших выводов, а потому формулируем его в общем виде. Элемент R дает водородное соединение RH^n, гидрат его высшего окисла будет RH^nO^4, а потому высший окисел содержит $2RH^nO^4 - nH^2O = R^2O^{8-n}$. Напр., хлор дает ClH, гидрат $ClHO^4$ и высший окисел Cl^2O^7. Так углерод дает CH^4 и CO^2. Так SiO^2 и SiH^4 суть высшие соединения кремния с водородом и кислородом, как CO^2 и CH^4. Здесь количества кислорода и водорода эквивалентны. Азот соединяется с большим количеством кислорода, образуя N^2O^5, но зато с меньшим количеством водорода в NH^3. Сумма эквивалентов водорода и кислорода, находящихся в соединении с атомом азота, в высших формах равна как всегда восьми. Так и в других элементах, соединяющихся с кислородом и водородом. Так сера дает SO^3, следовательно, на атом серы приходится шесть эквивалентов кислорода, а в SH^2 — два эквивалента водорода. Сумма опять равна восьми. Таково же содержание Cl^2O^7 и ClH. Эти отношения, отличаясь общностью и простотою, показывают, что у элементов

способность соединения со столь разнородными другими элементами, как кислород и водород, подчиняется одной общей законности, которая и формулируется в системе элементов, далее излагаемой.

Стр. 677—678

. . . Из предшествующего видны не только та правильность и простота, которые управляют образованием и свойствами всех окислов и облегчают обладание сведениями о всяких соединениях элементов, но и новое точное средство для познания сходства элементов, подобное изоморфизму. Сходственные элементы дают сходственные формы соединений как высших, так и низших. Если CO^2 и SO^2 суть два газа, очень сходные как по физическим, так и по химическим свойствам, то причину этого не следует еще искать в сходстве серы с углеродом; она лежит в том тождестве формы соединения RX^4, в котором являются оба окисла, и в том влиянии большой массы кислорода, которое он всегда оказывает на свойства своих соединений. Действительно, между углеродом и серою сходство мало, как видно не только из того, что CO^2 есть высшая форма окисления, а SO^2 имеет способность окисляться далее в SO^3, но также из всех других соединений, напр., SH^2 и CH^4, SCl^2 и CCl^4 и т. п., вовсе не сходных ни по форме, ни по химическим свойствам. Это несходство C и S ясно выражено именно в том, что высшие степени окисления их различны по составу: CO^2 для углерода и SO^3 для серы. Сходные между собою галоиды дают и низшие и высшие формы соединений одни и те же. Таковы же и щелочные металлы, также щелочноземельные. Давно известно много таких групп сходных элементов. Так, есть аналоги кислорода, азота и углерода, и в дальнейшем изложении мы встретим многие такие группы. Но знакомство с ними невольно наводит на вопросы: где же причина сходства и каково отношение групп друг к другу? Без ответа на эти вопросы легко при образовании групп впасть в заблуждение, потому что все понятия о сходстве и подобии всегда будут относительны и резкости или точности не представляют. Так литий сходен в одном отношении с калием, в других с магнием, бериллий сходствует и с алюминием и с магнием. Конечно, там, где нельзя измерять, поневоле должно ограничиться сближением или сопоставлением, основанным на признаках кажущихся, не резких и лишенных точности. Но у элементов есть точно измеримое и никакому сомнению не подлежащее то свойство, которое выражено в их атомном весе. Величина его показывает относительную массу атома, или, если избежать понятия об атоме, величина его показывает отношение между массами, составляющими химические единицы. А по смыслу всех наших физико-химических сведений, масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства материи, потому что все они определяются подобными же условиями или такими же силами, какие действуют в весе тела; он же прямо пропорционален массе вещества. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимости между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными их весами, с другой.

Стр. 684

... 8) Так как физические свойства должны быть, по существу дела, в зависимости от состава тела и от качества элементов, его образующих, то и для них, как и для химических свойств, должно ждать зависимости от веса атомов входящих элементов, а следовательно, и от их периодического распределения. Доказательство этому мы встретим многократно в дальнейшем изложении, а теперь укажем лишь на открытую Карнелли (Carnelley) в 1879 году зависимость магнитных свойств простых тел от места, занимаемого ими в периодической системе. Карнелли показал, что все простые тела *четных рядов* (начинающихся с Li, K, Rb, Cs) относятся к числу *магнитных* (парамагнитных), например, по определению Фарадея и др., магнитны:

Ряд 2: C, N, O. Ряд 4: K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.
Ряд 6: Rh, Pd. Ряд 8: Ce. Ряд 10: Os, Ir, Pt.

Простые же тела *нечетных рядов* все, сколько известно до сих пор по опыту, *диамагнитны*:

Ряд 1: H. Ряд 3: Na, Si, P, S, Cl.
Ряд 5: Cu, Zn, As, Se, Br. Ряд 7: Ag, Cd, Sn, Sb, J.
Ряд 11: Au, Hg, Tl, Pb, Bi.

В этом примере вновь очевидно, что те самые силы и отношения, которыми управляются химические свойства вещества, управляют и чисто физическими свойствами веществ.

Стр. 686

ТАБЛИЦА I

Удельные объемы простых тел

(d)[1]	v	(d)	v	(d)	v	(d)	v	(d)	v	(d)	v
Li (0,58)	**12**	**K** (0,87)	**45**	**Rb** (1,5)	**56**	**Cs** ?	?	— —		— —	
Be (1,64)	**5,5**	**Ca** (1,6)	**25**	**Sr** (2,5)	**35**	**Ba** (3,7)	**37**	— —		— —	
B (2,7)	**4,1**	**Sc** ?	**(17)**	**Yt** ?	—	**La** (6,1)	**23**	— —		— —	
C (3,5)	**3,4**	**Ti** ?	**(12)**	**Zr** (4,1)	**22**	**Ce** (6,6)	**21**	— —		**Th** (7,7)	**30**
N (0,4)	**34?**	**V** (5,5)	**9,2**	**Nb** (6,5)	**14**	**Di** (6,5)	**22**	**Ta** (10?)	**17**	— —	
O (0,8)[2]	**19?**	**Cr** (6,8)	**7,7**	**Mo** (8,6)	**12**	— —		**W** (17,6)	**10**	**U** (18,1)	**13**
F ?	—	**Mn** (7,5)	**7,3**	— —		— —		— —		— —	
		Fe (7,8)	**7,2**	**Ru** (11)	**9**	— —		**Os** (22,5)	**9**	— —	
		Co (8,5)	**7,0**	**Rh** (12)	**9**	— —		**Ir** (22)	**9**	— —	
		Ni (8,6)	**7,0**	**Pd** (12)	**9**	— —		**Pt** (21,5)	**9**	— —	
Na (0,97)	**24**	**Cu** (8,8)	**7,2**	**Ag** (10)	**10**	— —		**Au** (19,3)	**10**	— —	
Mg (1,7)	**14**	**Zn** (7,0)	**9,3**	**Cd** (8,7)	**13**	— —		**Hg** (13,6)	**15**	— —	
Al (2,6)	**11**	**Ga** (5,9)	**11**	**In** (7,3)	**15**	— —		**Tl** (11,8)	**17**	— —	
Si (2,3)	**12**	— ?	**12?**	**Sn** (7,2)	**16**	— —		**Pb** (11,3)	**18**	— —	
P (2,2)	**14**	**As** (5,7)	**13**	**Sb** (6,7)	**18**	— —		**Bi** (9,8)	**21**	— —	
S (2,1)	**15**	**Se** (4,4)	**18**	**Te** (6,2)	**20**	— —		— —		— —	
Cl (1.3)	**27**	**Br** (3,0)	**27**	**J** (4.9)	**26**	— —		— —		— —	

[1] Для углерода взят объем, принадлежащий алмазу, для угля и графита плотности меньше, объем — больше. Для фосфора и серы даны объемы таких видоизменений, которых плотности наибольшие, напр., красного фосфора 2,2, а у обыкновенного 1,8.

Пикте, Оффре и Каильте для сгущенного жидкого кислорода дают плотность около 0,84 (при — 23° и 200 атм. давл.). Азот оказывается (Каильте и Готфейль) в два раза легче кислорода, а водорода в 25 раз (d = 0,032 при — 23° и 275 атм.). Определения эти нельзя еще считать точными.

Стр. 687

ТАБЛИЦА 2

Удельные объемы окислов

$^1/_2$ R^1O	Li (2,1) 7,1	K (2,7) 17			
RO	Be (3,0) 8,3	Ca (3,2) 18	Sr (4,6) 22	Ba (5,4) 28	
$^1/_2$ R^2O^3	B (1,8) 19	Sc (3,9) 18	Y (5,0) 22	La (6,5) 25	Yb[3] (9,2) 21
RO^2	C (1,0) 46	Ti (4,0) 20^2	Zr (5,5) 22	Ce (6,7) 25	Th (9,9) 27
$^1/_2$ R^2O^5	N (1,6) 34	V (3,5) 26	Nb (4,4) 30	Di ?	Ta (7,2) 31
RO^3	O — —	Cr (2,7) 37	Mo (4,4) 33	W (?,2) 32	U (?5,1) 56
$^1/_2$ R^2O	Na (2,8) 11	Cu (5,9) 12	Ag (7,3) 16	Au ?	
RO	Mg (3,6) 11	Zn (5,6) 14	Cd (8,1) 16	Hg (11,2) 19	
$^1/_2$ R^2O^3	Al (3,9) 13	Ga ?	In (7,2) 19	Tl ?	
RO^2	Si (2,6) 23	?	Sn (6,9) 22	Pb (9,0) 27	
$^1/_2$ R^2O^5	P (2,4) 30^1	As ?	Sb (6,5) 25	Bi (5,1) 49	
RO^3	S (1,9) 41	Se ?	Te ?		

$^1/_2$ R^2O: H (0,92) 9,8; N (0,9) 24; Hg (9,6) 21.

RO: H (1,45) 12; Mn (5,0) 14; Ni (6,6) 11; Cu (6,4) 13; Pb (9,3) 26.

$^1/_2$ R^2O^3: Cl (1,36) 44; Mn (4,7) 17; Ni (4,8) 17; Cr (5,6) 14; As (3,8) 26; Fe (5,2) 15; Di (6,7) 25; Bi^2O^3 (8,2) 28.

RO^2: N (1,43) 32; SO^2 (1,45) 44; MnO^2 (4,8) 18; TeO^2 (5,9) 27.

$^1/_2$ R^2O^5: J (4,5) 37.

Глава XXXI — «Галлий, индий, таллий, церитовые и гадолинитовые металлы»

Стр. 744—746

По периодической системе элементов (гл. 27) в каждой группе должно отличить элементы четных и нечетных рядов. Так во II группе между четными мы видели Ca, Sr, Ba, а между нечетными Mg, Zn, Cd, Hg. Так и в III группе, куда принадлежат бор и алюминий, должно ждать их аналогов, дающих окись R^2O^3, соединения типа RX^3 как между четными, так и между нечетными. Алюминий следует в третьем ряде за магнием, а потому его ближайшие аналоги должны

---

[1] По Томсену гидраты H^3PO^2,[3] PO^3, H^3PO^4 имеют удельные веса 1,49; 1,65; 1,88, а потому объемы равны 44, 49, 52.

[2] Обратим внимание на то, что веса SO^3 и $TiO^2 = 80$, а объемы суть 41 и 20, т. е. у SO^3 вдвое более, чем у TiO^2 и первая окись энергическая, легко реагирующая, так сказать рыхлая, доступная, сравнительно со второю—плотною.

[3] Этот металл Гоглунд называл эрбием, Мариньяк, Нильсон — иттербием, его окись имеет плотн. 9,175.

иметь свойства и атомные веса, близкие к Zn, Cd и Hg. Такие металлы III группы суть: **галлий, индий** и **таллий**. Все три так редки в природе, что только деликатными приемами спектральных исследований была возможность их открыть. Это уже показывает, что они отчасти летучи, как и следует ждать по свойству их ближайших соседей, столь летучих Zn, Cd и Hg. Подобно им, в Ga, In и Tl свойства тяжелых металлов, разлагаемость соединений и т. п. возрастает по мере увеличения атомного веса. Но здесь есть и особенность, во II группе не находящаяся. Там с возрастанием атомного веса Mg, Zn, Cd, Hg легкоплавкость увеличивается, самый тяжелый металл — ртуть — даже жидкость. Здесь иначе. А чтобы понять это, достаточно обратить внимание на элементы дальнейших групп нечетных рядов, напр., на V группу, где P, As, Sb или на VI, где S, Se, Te, а также на VII, где знакомые нам Cl, Br, J. У них всех, с возрастанием атомного веса— легкоплавкость убывает, члены высшего ряда, простые тела большого атомного веса плавятся труднее, чем более легкие. Представители нечетных рядов III группы Al, Ga, In, Tl, составляя переход от II группы к следующим, представляют как бы промежуточное явление. Здесь легкоплавче всех средний металл — Ga, [1] плавящийся от теплоты руки; индий и таллий, не говоря уже об алюминии, плавятся при гораздо высших температурах.

За цинком (II гр.), имеющим атомный вес 65, в III группе должно ждать элемента с атомным весом около 68. Он будет в группе Al и следовательно даст R^2O^3, RCl^3, $R^2(SO^4)^3$, квасцы и т. п. соединения, сходные с глиноземными. Его окись должна легче восстановляться в металл, чем глинозем, подобно тому, как ZnO восстановляется легче MgO. Окись R^2O^3 должна иметь слабые, но ясно выраженные основные свойства, более резкие, чем у глинозема. Металл, восстановленный из соединений, должен иметь объем атома больший, чем у Zn, потому что в 5 ряде, идя от Zn к Br, объем возрастает. А так как у Zn объем = 9,3, у As = 13,2, то для нашего металла должно ждать объема, близкого к 11,5. Это видно из того еще, что объем Al = 10,5, In = 15,5, а наш металл в III-й группе помещается между Al и In. Если объем = 11,5, то при атомном весе около 68 плотность будет близка к 5,9. Большая летучесть Zn, чем Mg, дает право думать, что искомый металл будет летучее Al, а потому можно было надеяться открыть его путем спектральных исследований.

Такие свойства указаны были мною для аналога алюминия в 1871 году, и я предварительно назвал его (см. гл. 27) **экаалюминием**. В 1875 году Лекок де-Буабодран, много работавший над спектральными исследованиями, в пиринейской цинковой обманке (из Пьеррфита) нашел новый металл. [1] Он узнал его особенность и отличие от цинка, кадмия, индия и др. спутников цинка при помощи спектроскопических исследований (см. гл. 24) и получил в отдельности только несколько долей миллиграмма. Для Ga указаны были только немно-

---

[1] То же в IV группе, где Sn легкоплавче, чем Si и Pb.

гие реакции, напр., что углебаритовая соль осаждает новую окись из солей (глинозем, как известно, также осаждается). Открытый металл Лекок де-Буабодран назвал **гал лием**. Так как от экаалюминия и должно было ждать таких же свойств, какие наблюдены над галлием, то я это тогда же указал в записках Парижской академии наук. Все дальнейшие наблюдения Лекок де-Буабодрана подтвердили тождество свойств галлия с указанными свойствами экаалюминия. Началом служило то, что тотчас вслед за тем были получены аммиачно-галлиевые квасцы, а наиболее веским доказательством послужило то обстоятельство, что плотность галлия сперва была найдена (4,7) иная, чем вышеуказанная, а потом, когда металл был тщательно очищен от натрия (служившего сперва восстановителем), она оказалась как-раз = 5,9, такою, какую должно было ждать для аналога алюминия—экаалюминия или галлия. Всего же важнее было то, что эквивалент (23,3) и атомный вес (69,8), установленный теплоемкостью (0,08), оказались по опыту такими, каких надо было ждать. Этим подтвердилась общность и применимость периодической системы элементов. Должно заметить, что до нее мы не имели никаких способов не только предузнавать свойства, но даже и предсказывать существование неоткрытых элементов.

Спектр галлия характеризуется блестящею фиолетовою линиею, имеющею длину волны = 417 миллионных долей миллиметра. Металл выделяется из раствора, содержащего смесь многих металлов, находящихся в обманке, на основании того, что осаждается угленатровою солью в первых порциях, дает сернокислую соль, легко при кипячении разлагающуюся в основную соль, мало растворимую в воде, и затем на основании того, что из растворов выделяется гальваническим током в виде металла. Плавится при + 30° и расплавленный долго остается жидким. Трудно окисляется, с HCl и KHO выделяет водород, легко дает, как слабые основания (как глинозем и окись индия), основные соли, гидрат растворим в растворе едкого кали и немного (как и глинозем) в едком аммиаке.

Стр. 750—756

...Галлий, индий и таллий принадлежат к нечетным рядам, а как во II, так и в III группе должно ждать элементов четных рядов, отвечающих, из II группы, Ca, Sr, Ba. Элементы эти должны в окислах R^2O^3 быть основаниями более резкими, чем глинозем, подобно тому как Ca, Sr, Ba дают основания более энергические, чем Mg, Zn, Cd. Такими элементами представляются **иттрий** и **иттербий**, найденные

---

[1] В обманке из Бенсберга затем найдено еще более галлия, но все-таки и здесь чрезвычайно мало, не более как от 16 до 30 г в миллионе грамм, или тонне. Фипсон в 1881 г. указал существование в цинке нового металла актиния, сернистое соединение которого чернеет от ярких солнечных лучей, а в темноте опять белеет. Его окись растворима в NH^3 и нерастворима в NaHO. Не будет ли это экакремний (гл. 27)?

в редком шведском минерале гадолините, а потому и называемые гадолинитовыми металлами. Сюда же относится стоящий между двумя вышеназванными **лантан**, сопровождающий в минерале церии два других металла, **церий** и **дидимий**, а потому относящийся к числу ceритовых металлов. Эти металлы дают окислы R^2O^3. Прежде придавали им формулу RO, применение же периодической системы заставило считать их элементами III и IV групп, что и подтвердилось определением теплоемкости металлов, а еще более тем, что Нильсон и Клеве, исследуя гадолинитовые металлы в 1879 г., открыли, что в них содержится особый элемент **скандий**, совершенно соответствующий по величине атомного веса Sc = 44 и по всем свойствам заранее предсказанному, на основании периодической системы, металлу **экабору**, которого качества были определены, считая ceритовые и гадолинитовые металлы образующими окислы R^2O^3, и которого место в системе элементов, между бором и иттрием, могло быть определено только с допущением для окиси иттрия такой же формы R^2O^3, как и для борного ангидрида и глинозема.

В журнале Русского Химического Общества за 1871 г., на стр. 45 и 46-й и в Liebig's Annalen Supplementband VIII, стр. 198, предугадывались мною на основании периодического закона многие химические и физические свойства экабора. Так, напр., что атомный вес должен быть близок к 44, а Нильсон в Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1880, стр. 1441, дает в среднем из 4-х определений атомного веса скандия Sc = 44,03. Было далее, напр., для окиси экабора указано, что она составит ясное, без кислотного оттенка, но все же слабое основание и даст бесцветные соли. Для окиси скандия именно это и найдено. По периодическому закону ожидалось, что плотность окиси будет близкою к 3,5, а Нильсон нашел ее = 3,864. Описав скандий, Нильсон и Клеве признают, что совершенно особый его интерес состоит именно в полном тождестве его с предсказанным экабором. А это правильное предугадывание свойств могло случиться именно только при допущении того изменения в атомных весах ceритовых и гадолинитовых элементов, которое было одним из первых пунктов применения периодической системы элементов к фактическому запасу химии. В первых моих статьях, а именно в Бюллетенях Спб. Академии, т. VIII (1870), в Liebig's Annalen Bd. 168 и др., я особенно настаивал именно на необходимости изменения принятых до тех пор атомных весов Ce, La, Di, Y. Клеве, Гоглунд, Гиллебрандт и Нортон,[1] даже Раммельсберг, а за ними все ныне приняли предложенное изменение, подтвердили мое определение теплоемкости церия и дали новые доказательства в пользу предложенных изменений атомных весов. Особенно важно было изучение фтористых соединений. Относя церий к IV группе, должно было придать его высшей окиси состав CeO^2, ее соединениям состав CeX^4, а низшей окиси Ce^2O^3 или CeX^3. Браунер получил соответственно первой CeF^4H^3O и двойную кристаллическую соль $3KF2CeF^42H^2O$, без подмеси соединений низшей степени CeX^3, что обыкно-

[1] Из хлористого церия, смешанного с хлористым калием и нашатырем, Велер получил при действии натрия металлический церий. Этот последний имеет вид серого металла, с оттенком промежуточным между железом и свинцом. Металл этот мягок, как свинец, удельный вес его при 12° 5,5; при накаливании он окисляется, а в порошкообразном виде загорается даже при слабом нагревании. Воду он разлагает только при температуре кипения — и то весьма слабо, но из кислот весьма легко выделяет водород, крепкая же азотная кислота дает бурую его окись. Разлагая соль церия гальваническим током, Гиллебрандт получил металл гораздо более постоянный и плотный. Уд. вес 6,6. Вероятно, у Велера еще оставался в сплаве Na.

венно бывает с большинством солей, отвечающих CeX^4.[1] Из формул, тотчас приведенных, и из таблицы элементов видно, что Ce и Di относятся не к III группе, которая теперь описывается, но ради удобства изложения мы упоминаем теперь же о них, так как у всех церитовых и гадолинитовых металлов есть много общего. Редкие в природе, во многом сходные, друг друга всегда сопровождающие, трудно друг от друга отделяемые и стоящие вместе в периодической системе элементов, металлы эти приобрели интерес вследствие того, что над их изучением в последнее время работали: Мариньяк, Деляфонтен, Соре, Браунер, Клеве, Нильсон, их упсальские ученики и др.

Церитовые и гадолинитовые металлы встречаются в редких кремнеземистых минералах Швеции, Америки, Урала и Байкала, как церит (в Бастнес и др.) и гадолинит (в Иттерби) и ортит (в Гренландии, Финляндии), да в еще более редких минералах, образованных титановою, ниобовою и танталовою кислотами, каковы норвежский (из Гаттерё) и американский (из Н. Каролины) эвксенит, уральский, американский и норвежский самарскит и еще в немногих фтористых и фосфорнокислых редкостных минералах. Недостаток в первоначальном материале для исследования, вместе с сложностью и трудностью отделения окислов друг от друга, служит главною причиною неполного изучения их состава. Церит есть наиболее доступный из минералов этого рода. В нем менее $^1/_4$ кремнезема, более половины окиси церия, окиси лантана около 4%, а окиси дидимия еще меньше. Разложение его порошка крепкою серною кислотою дает сернокислые соли окислов, которые все в воде растворимы. Подобно этому разлагаются и другие указанные выше минералы. Раствор солей осаждают свободною щавелевою кислотою, которая дает нерастворимые в воде и слабых кислотах соли со всеми церитовыми и гадолинитовыми окисями. Прокаливая щавелевые соли, получают самые окислы. При прокаливании на воздухе церий из своей обычной окиси Ce^2O^3 переходит в высшую окись CeO^2, которая есть основание столь слабое, что соли его разлагаются водою и в слабой азотной кислоте нерастворимо. Поэтому всегда можно многими прокаливаниями и растворениями удалить всю окись церия. Дальнейшее деление основывается на четырех приемах, употреблявшихся многими исследователями.

1) Обрабатывают раствор смеси солей избытком твердой сернокалиевой соли. При этом происходят двойные соли в роде $Ce^2(SO^4)^3 3K^2SO^4$. Гадолинитовые металлы, а именно Y, Yb, Er остаются тогда в растворе, то-есть их двойные соли растворимы в растворе K^2SO^4, а церитовые металлы, именно Ce, La, Di — осаждаются, то-есть их двойные соли нерастворимы в насыщенном растворе K^2SO^4. Этот обычный способ деления оказывается, однако, по исследованиям Мариньяка, настолько недостаточным, что в растворимой части остается много Di и др. металлов, которые, будучи в смеси, растворяются, а в отдельности нерастворимы. Оттого происходит много замешательств. Так эрбий и тербий находятся и в растворе и в осадке. Тем не менее к растворимым — относятся: Be, Y, Tb, Er, Yb, а к нерастворимым Sc, Ce, La, Di, Th.

2) Окислы, полученные прокаливанием щавелевых солей, растворяют в азотной кислоте,[2] раствор испаряют досуха и остаток плавят. Всякие азотнокислые соли разрушаются в жару. Соли Al, Fe и т. п. очень легко. Соли гадолинитов и церитов также легко (хоть и труднее вышеупомянутых), но в различной степени и последовательности, так что, доводя разложение до его начала, можно разрушить только соли одного металла, не тронув другие или оставив эти в состоянии растворимых основных солей. Обрабатывая массу водою, растворяют последние, а часть остается в виде нерастворимых основных солей и окислов. Их опять растворяют в азотной кислоте и вновь разлагают, достигая тем выделения подмесей. Способ этот, как и предшествующий и два остальных, приходилось повторять исследователям до 70 раз, чтобы достичь сколько-либо постоянного продукта, не меняющего свойств, т. е. такого, у которого разложившаяся и неразложившаяся

[1] При нагревании CeF^4 дает CeF^3 и освобождает газ, пахнущий хлором. Вероятно, это фтор.

[2] Азотнокислые соли церитов легко дают двойные соли со щелочными металлами, и некоторые, напр., аммиачно-лантановая соль отлично кристаллизуется. Их следовало бы изучить и применить для разделения.

части содержат одну и ту же окись. Прием этот, указанный Берлином, разработан Бунзеном и в руках Мариньяка и Нильсона дал в последнее время результаты наиболее ясные, особенно для выделения из гадолиновых металлов — иттербия и скандия.

3) Раствор солей осаждается отчасти (дробное осаждение) аммиаком, то-есть смешивается с количеством аммиака, недостаточным для осаждения всего количества основания, а только его доли. Так из смеси солей Di и La сперва осаждается гидрат окиси дидимия. Повторяя растворение осадка и дробное осаждение, можно достичь иногда разделения, хотя, конечно, из большой массы смеси этим путем получится лишь очень малая доля сколько-либо очищенного продукта, если, как это здесь и встречается, основания очень близки по своей энергии.

4) Соли муравьиной кислоты, представляя различную степень растворимости (для La 420 ч. воды на 1 ч. соли, Di 221, Ce 360, Y, Er легко растворимы, Tb менее), дают возможность дробным растворением и осаждением отделять некоторые гадолинитовые металлы друг от друга, как указали Бунзен и Бар, Клеве и др.

До сих пор не найдено лучших приемов разделения — так сходственны между собою описываемые металлы. Но здесь очевиден вопрос: чем же их различают друг от друга? Способов различения немного, и к вышеуказанным можно прибавить только следующие четыре, а оттого и сомнения столь здесь частые. [1]

1) Способностью окисляться в высшую степень окисления. Этим особенно характеризуется церий, дающий Ce^2O^3 и CeO^2 или Ce^2O^4. Дидимий также дает одну степень окисления, бесцветную Di^2O^3, способную образовать соли, а другую, вероятно, DiO^2 или Di^2O^5, темнокоричневую, солей не дающую, сколько то известно, и действующую окислительно (как и CeO^2), что сходственно с тем, что высшие степени окисления Te, Mn, Pb и др. действуют окислительно. Лантан, иттрий и многие другие такому окислению не подвергаются, а подмесь высших степеней окисления узнается прокаливанием в струе водорода, при чем все высшие окислы восстановляются в низшие, обыкновенно бесцветные окислы.

2) Большинство солей гадолинитовых и церитовых металлов бесцветны, но соли дидимия и эрбия розового цвета, соли высшей окиси церия CeX^4 желтого цвета, высшая окись тербия — желтого цвета и т. п. Так сперва из гадолинита получили иттрий, дающий бесцветные, и эрбий, дающий розовые соли. Ныне оказалось, что соли эрбия прежних исследователей содержат массу бесцветных солей скандия, иттербия и др., так что окрашивание определяется иногда присутствием малой подмеси, как это в минералах давно известно, а потому этот признак нельзя считать хорошим.

3) Соли дидимия и эрбия в твердом виде и в растворах дают характерные спектры поглощения, как это мы упоминали в главе 24-й и что связано, конечно, с цветом солей. Светящегося же спектра прямо в пламени лампы (как Ba, Ca) соли описываемых металлов не дают, но им, однако, отвечают характерные спектры, получаемые при прохождении ряда искр чрез растворы. Важнее всего при этом заметить, что металлы, не дающие спектра поглощения, напр., La, Y, Sc, Yb, могут быть получены без подмеси Di, Er и т. п., дающих спектр поглощения, потому что подмесь последних легко узнать перед спектроскопом, но подмесь первых ко вторым узнать не легко, а потому очищение первых доведено до большей меры, чем вторых; чистые соли дидимия или эрбия едва ли кто имел еще в руках. Заметим при этом, что чувствительность спектральной реакции на дидимий так велика, что при длине слоя раствора в $^1/_2$ метра можно узнать этим способом содержание 1 части окиси дидимия (в виде соли) в 40 000 частей воды. Этим путем Косса определил присутствие дидимия (вместе с Ce и La) в апатитах, известняках, костях и золе растений. Главная группа темных линий дидимия отвечает длине волн от 580 до 570 млн. мм. второстепенные около 520, 730, 480 и др. Главные полосы поглощения эрбия суть: 651 — 654, 518—523, 486—488 и 447—451.

4) Важнейшим различительным признаком отдельных металлических окисей служит прямое **определение их эквивалента воде**, то-есть весового количества окиси, соединяющегося (как вода) с 80 весовыми частями SO^3, для образования средней соли. Для этого окись взвешивают, растворяют в азотной кислоте, приба-

---

[1] Названия лантана и дедимия оттуда и происходят.

вляют серной, испаряют досуха на водяной ванне, а потом на голом огне достаточно сильно, чтобы изгнать избыток серной кислоты, но не столь сильно, чтобы разложить соль (это последнее окажется, если соль потом не совершенно в воде растворима); определяя вес окиси и безводной сернокислой соли, узнают эквивалент воде. Привожу числа, наиболее достоверные в этом отношении: окись бериллия [1] 25,1 (Нильсон и Петерсон), окись скандия 45,35 (Нильсон), окись иттрия [2] 75,7 (Клеве), закись, т. е. низшая степень окисления церия по разным исследователям (Бунзен, Биориг и др.) от 108 до 111, высшая степень окисления церия от 85 до 87, окись лантана, по данным Гольтемана, Германа, Клеве и др., от 108 до 109, окись дидимия (в солях обыкновенной низшей степени окисления) около 114 (Мариньяк, Клеве), таков же экв. окиси тербия 114 (из самарскита, Делафонтен, 1878) и 115 (из гадолинита, Мариньяк), окись эрбия сперва (Бар, Бунзен, Клеве), когда из нее не выделили скандия, иттербия и тербия, определялась по эквивал. около 129, а ныне Клеве ей дает эквивалент около 127, Мариньяк же 117,7, [3] окись иттербия 131,3 (Нильсон), окись тория от 131 (Деляфонтен) до 134 (Берцелиус). [4] Очевидно, что эквиваленты многих несомненно различных окислов, таких, например, как закиси церия (может окисляться) и окиси лантана (не способна окисляться), или окиси иттербия (двойная серная соль легко растворима в K^2SO^4) и окиси тория (двойная соль нерастворима) — часто очень близки между собою, а окислов таких, как эрбия — определения разноречивы, но все же определение эквивалента, вместе с указанием других свойств, есть наиболее важное данное для суждения об описываемых металлах. Из мало исследованных до сих пор окислов, выделенных из смеси гадолинитовых и церитовых окислов, упомянем о тех, которые извлек Деляфонтен в Чикаго из американских самарскита и эвксинита: окись *филиппия* с эквивалентом 98 — 100 без спектра поглощения и окись *деципия* с эквивалентом (сперва 106—122, а ныне — в 1880 г. около 130). Хотя солям деципия Деляфонтен сперва приписывал спектр поглощения, но ныне (1881) это свойство их он сам отрицает. А так как никаких резких признаков у деципия нет и его двойная сернокислая соль нерастворима в растворе K^2SO^4, то можно думать, что деципий содержит смесь, в которой много тория, филиппий же, дающий растворимую двойную соль, может быть смесью, содержащею Be, Yb. Подобное же сомнение относительно полной чистоты и самостоятельности возбуждают те две окиси, двойные соли которых мало растворимы в растворе K^2SO^4 и которые предварительно обозначены (1880) Мариньяком чрез $Y\alpha$ и $Y\beta$; у первой из них эквивалент доходит до 120, у второй, дающей желтоватые соли и ясный спектр поглощения (такой же как у самария Лекок де-Буабодрана?), эквивалент 115,6. При таких высоких эквивалентах окиси и малой растворимости двойной соли можно подозревать здесь присутствие тория.

---

[1] Определение ее эквивалента сделано обратным путем — прокаливанием сернокислой соли, п. ч. она разлагается легко.

[2] В 1872 г. я сделал одно определение экв. = 74,6. Близость к истине показывает легкую очищаемость иттрия.

[3] Характеризуется растворимостью муравьиной соли. Но и здесь, как у двойных солей, Мариньяк указал шаткость данных. Так соль эрбия требовала для растворения в 1 час (при взбалтывании) 69 частей воды на одну часть соли, а чрез сутки только 56 ч. воды. Дидимовая соль чрез сутки 700 воды, чрез 10 дней 320 воды, а чрез испарение можно достичь раствора, содержащего, лишь 70 ч. воды. Едва ли здесь нет изомерного превращения, подобного наблюденному для окиси тория или для глауберовой соли.

[4] Считаю не излишним обратить здесь внимание на то, что эквиваленты окисей по воде для всех гадолинитовых и церитовых металлов распадаются на 4 группы с довольно постоянною разностью, близкою к 30. В первой группе окись скандия с эквивалентом 45, во второй окись иттрия 76, в третьей окиси La, Ce, Di с эквивалентом около 110, в четвертой окиси Er, Yb, Th с эквивалентом окиси около 131. Обычная разность периодов близка к 45. А потому, если всем окисям придать форму R^2O^3, то-есть утроить вес эквивалента окиси, получится разность групп, близкая к 90, что и составит на 2 пая металла обычную периодическую разность 45.

Зная эквивалент окиси по отношению к воде, легко найти эквивалент металла водороду, если допустить, что всегда образуются средние соли,[1] RX^n, стоит вычесть из экв. окиси 16 (пай кислорода) и разделить остаток на 2. Полученное число, умноженное на некоторое целое n, даст атомный вес. Весь вопрос сводится на определение величины этого n. Для одного церия определение просто само по себе, п. ч. он дает два *окисла* и в них эквиваленты водороду суть: в низшей степени окисления $47 = {}^1/_2$ (110—16), а в высшей окиси $35{,}25 = {}^1/_2$ (86,5—16), а эти числа относятся между собою, как 4 : 3, а потому, если закись церия выразить формулою Ce^2O^3 и окись Ce^2O^4 *или* CeO^2, то церию должно придать атомный вес $3 \cdot 47 = 4 \cdot 35{,}25 = 141$. При таком атомном весе он соответствует периодическому распределению элементов и становится в IV группу в 8 ряд, вслед за Cs = 133, дающим CsX, Ba = 137, дающим BaX^2, и лантаном La = 138, если его соединениям придать формулу LaX^3, то-есть, принять для него $n = 3$. Такой атомный вес церия, указанный ему составом двух окисей и периодическою системою, оправдался затем определением его теплоемкости, сделанным мною в 1870 г. и потом Гиллебрандтом. Этот последний получил сверх того, разлагая гальв. током соли, металлические лантан и дидимий и нашел, что их теплоемкости близки к цериевой и к 0,04, а потому и им справедливо приписать атомный вес, близкий к цериевому, как это и сделано в таблице элементов, помещенной в начале книги. Тогда же, когда La, Ce, Di нашли свое место в системе элементов, когда они оказались между элементами четных рядов, должно было ждать, что сходные с ними будут размещаться также в четных рядах, по соседству с Ce, La, Di, подобно тому, как в нечетных рядах Ga, In размещаются вблизи Zn и Cd, которым сопутствуют, или как платиновые металлы Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, сопровождающие друг друга, стоят вместе, рядом, в периодической системе элементов. И это ожидание оправдывается над хорошо изученными гадолинитовыми металлами. Давно известный и лучше всех уединенный **иттрий**, как видели выше, имеет эквив. окиси к воде = = 75,7. Прежние определения и мною самим сделанные говорят в этом отношении то же, что и новейшие исследования Клеве. Поэтому эквивалент иттрия водороду есть ${}^1/_2$ (75,7—16) = 29,8, а атомный вес = $n \cdot 29{,}8$. Нельзя считать $n = 1$ и даже $n = 2$, потому, во-первых, что в I и II группе, где находятся металлы, дающие RX и RX^2, нет места для подобного металла с атомным весом около 30 или 60, а во-вторых, потому что в этих группах и формах окисления основания более энергичны, если их атомный вес не мал, как у Li, Be. Если же принять $n = 3$, то-есть соединениям иттрия придать состав YX^3, а иттрию атомный вес $Y = 3 \times \times 29{,}8 = 89$, то он тотчас находит соответственное место в III группе, вслед за Rb = 85, Sr = 87 и притом рядом с La = 138, то-есть вблизи церитовых металлов. Исследования Клеве и его учеников над двойными солями иттрия и церитов согласуются с этим положением иттрия и с этою формулою его окиси, тем более, что и состав даже сернокислых солей $R^2(SO^4)^38H^2O$ одинаков у большинства церитовых и гадолинитовых металлов. В начале 70-х годов, когда установились таким образом формулы соединений YX^3, DiX^3, LaX^3, CeX^3 и CeX^4, достоверно известно

[1] Это допущение всегда делается исследователями описываемых металлов. Предполагается именно, что соли содержат RX^n, а их окиси R^2O^n. А между тем возможны соли, обыкновенно рассматриваемые как основные, то-есть содержащие кислород, напр., ROX^n. Пример урана и окиси хрома поучительны. С ними мы познакомимся в 39-й главе. Соли урана содержат UO^2X^2; долго закись урана UO^2 считали металлом, а она содержит кислород. Среди церитовых и гадолинитовых металлов такой случай возможен и даже вероятен. Так аналог марганца с атомным весом около 100 даст, конечно, RO^2, а она может дать соли ROX^2, эквивалент окиси которых будет 132. Кроме того, судя по примеру окиси хрома, можно ждать здесь случаев изомерии. Есть даже этому историческое подтверждение. Между спутниками церия Бар открыл новый металл в а з и й с окисью, нерастворимою в кислотах. При дальнейшем исследовании того же Бара, эта окись оказалась тождественною с окисью тория, только в особом изменении, подобном метаоловянной или метатитановой кислоте (гл. 33). В том месте периодической системы, которое занимают цериты и гадолиниты, именно можно ждать многих подобных случаев основных солей и изомеров.

было, что к иттрию подмешан другой металл, названный эрбием, дающий розовые соли и спектр поглощения с эквив. окиси к воде около 130, а потому, приписывая его окиси состав R^2O^3, атомный вес был около 165. Ему казалось возможным тогда дать в системе место III — 10, полагая, что его атомный вес достигает до 172—175. Но в 1878 г. Марияньяк, исследуя окись **эрбия**, отделяемую от окиси иттрия по разлагаемости азотнокислой соли, нашел, что сама окись эрбия, превращенная в розовую азотную соль и вновь осторожно разлагаемая нагреванием, распадается на сильно розовую действительную окись **эрбия**, дающую в солях ясный спектр поглощения, на желтую окись тербия и на бесцветную, спектра поглощения не дающую, новую окись, которую он назвал окисью **иттербия** Yb. В следующем году, когда Нильсон и Клеве в Упсале взяли в работу небывалые до тех пор количества (более 25 кило) редких скандинавских минералов гадолинита и эвксенита, они показали, что мариньяковская окись иттербия сама распадается. Подвергая многим дробным разложениям азотную соль, Нильсону и Клеве удалось уединить две бесцветные самостоятельные металлические окиси: иттербия, двойная соль которого легко растворима в K^2SO^4, а азотная соль дов. трудно разлагаема, и нового металла **скандия** Sc, у которого соль $Sc^2(SO^4)^3 3K^2SO^4$ нерастворима в растворе K^2SO^4, а азотная соль очень легко разлагается. Этот новый металл установлен очень прочно изучением Нильсона и оказался с тем малым атомным весом Sc = 44, какой должен был принадлежать экабору, III группы, 4-го ряда. Окись скандия основание слабейшее, чем Y^2O^3 (ее азотная соль легко разлагается), подобно тому, как CaO менее энергичное основание, чем SrO. Серноскандиевая соль в кристаллическом состоянии имеет состав $Sc^2(SO^4)^3 6H^2O$. От Y, Be, Er, Yb скандий отличается нерастворимостью двойной соли, а от Ce, La, Di, Th — малым эквивалентом окиси. Соли скандия, как и все элементы III гр., — Y, La, Yb не дают спектра поглощения. Особенный же интерес, как выше упомянуто, скандий получил от его тождества с предугаданным экабором. Для его спутника иттербия в системе элементов есть место, которое прежде можно было приписать эрбию, [1] в III группе, т. е. придавая Yb атомный вес $3 \cdot {}^1/_2 (131{,}3—16) = 173$. Таким образом все хорошо обследованные металлы гадолинита: Sc, Y и Yb нашли в периодической системе место близ церитовых металлов, с ними во многом сходных. Остаются такие, как эрбий, отличающийся спектром поглощения, розовым цветом солей, и тербий, дающий желтую окись, может быть филиппий, деципий, туллий (Клеве) и т. п., которые, конечно, до сих пор неизвестны в сколько-либо чистом виде и после очищения и определения их способности к окислению и величины эквивалента найдут места в четных рядах, близких к месту, занимаемому уже изученными гадолинитовыми и церитовыми металлами. Даже место дидимия, как и его очищение — нельзя еще считать окончательно установленным. Мне кажется вероятным, что многие из гадолинитовых и церитовых металлов, особенно из трудно поддающихся исследованию и отделению, подвергаются окислению, подобному цериевому Ce^2O^3 и Ce^2O^4 и дидимовому, для которого, вероятно, кроме обычной формы окиси Di^2O^3 существуют DiO^2 и Di^2O^5, а последняя вероятно со слабыми кислотными свойствами. [2] В настоящее время наибольший интерес сосредоточивается в хорошем изучении, какого еще недостает, таких церитовых металлов, как Di, Er, Tb, которые дают спектры поглощения и цветные окислы и соли, и особенно в изучении их высших форм окисления. Можно думать, что некоторые из этих элементов займут в периодической системе свободные из остаю-

---

[1] Азотная соль Yb^2O^3 разлагается труднее, чем Th, легче, чем Di, Y, Tb, трудно отделяется от эрбия (из 7000 г получено всего 20 г Yb^2O^3 свободной от эрбия) и легко отделяется от скандия.

[2] Весьма важным, мне кажется, пособием для того, чтобы разобраться с рассматриваемыми металлами, должно служить изучение низших степеней окисления ниобия и тантала, очевидно тесно сближенных с церитовыми и гадолинитовыми металлами по месту в природе и в системе элементов. Полезно бы также, по моему мнению, получить, если можно, низшую степень окисления, а также изучить основные соли тория и циркония $ZrOX^2$ и т. п., тем более, что в них эквивалент воде будет иной, чем представляется обыкновенно, например у $ZrOX^2$ он будет = = 122.

щихся мест, напр., следующие за дидимием, VI—8 и VII с атомным весом около 146. Они могут дать, как Cr и Mn, низшие окислы основные, высшие же кислотные и все окрашенные. В VII группе, в 6-м ряде, нет аналога марганцу, у которого атомный вес будет около 100. Если между цветными гадолинитами и церитами найдутся аналоги марганца, они в высших степенях окисления RO^3, RO^3, R^2O^7 будут иметь слабые основные свойства и окислительную способность.

Журнал Русского Физико-Химического Общества, т. XVIII, вып. 1, отд. I, 1886 г. Стр. 66—67.

XXIV

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Отделения Химии Р. Ф.-Химического Общества

9 января 1886 г.

Д. И. Менделеев высказывается против применения г-м Ранцевым, как и многими другими,[1] 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 немыслима причина различий. Опыт суживает число самостоятельностей, но исключить индивидуальность невозможно, и опыт один может указывать границу разнообразия. А потому исключать одним умственным соображением существование всякого самостоятельного индивидуализма ошибочно, и следует, руководясь опытом, допустить разнообразие элементов, признавая их подчинение общему закону. В материи, как в движении и в разуме или духе, должны существовать причины различий, если есть причины единства, потому что без этого немыслимы наблюдаемые разнообразия. Основную причину материальных различий нельзя видеть в одном движении без признания самостоятельности элементов.

[1] Напр. Циамицианом. Бертело в своем сочинении об алхимии (Les origines de l'Alchimie) также ошибочно приписывает периодическому закону стремление указывать на возможность взаимного превращения простых тел.

РАСПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ГРУППАМ И РЯДАМ

Основы химии, 5-ое издание, стр. VII

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Ряд 1	H			RH^4	RH^3	RH^2	RH	Водородн. соедин.
„ 2	Li	Be	B	C	N	O	F	
„ 3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
„ 4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe. Co Ni. Cu.
„ 5	(Cu)	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
„ 6	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru. Rh. Pd. Ag.
„ 7	(Ag)	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
„ 8	Cs	Ba	La	Ce	Di?	—	—	— — —
„ 9			—	—		—	—	
„ 10	—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os. Ir. Pt. Au.
„ 11	(Au)	Hg	Tl	Pb	Bi	—		
„ 12		—	—	Th	—	U		
	R^2O	R^2O^2 RO	R^2O^3	R^2O^4 RO^2	R^2O^5	RO^6 RO^3	R^2O^7	Высшие окислы RO^4

Периодичность химических элементов

Основы химии, 5-ое издание, стр. 465

Простые тела и их свойства					Формы водородных и металлоорганич. соединений	Элементы		Формы солеобразных окислов	Свойства высших солеобразных окислов			Малые периоды или ряды
	t	α	s	$\frac{A}{s}$	RH^m и $R(CH^3)^m$	R	A	R^2O^n	s′	$\frac{(2A+n'16)}{s'}$	A	
	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]		[7]	[8]	[9]	[10]	[11]
Водород	<—200°	—	<0,05	>20	m = 1	H	1	1 = n	0,917	19,6	<—20	1-ый
Литий	180°	—	0,59	12		Li	7	1†	2,0	15	— 9	2-ой
Бериллий	(900°)	—	1,64	5,5		Be	9	— 2	3,06	16,3	+ 2 6	
Бор	(1300°)	—	2,5	4,4	3 — —	B	11	— — 3	1,8	39	10	
Уголь	>(2500°)	—	<2,0	>6	4 — — —	C	12	— — — 4	>1,0	<88	<19	
Азот	—203°	—	<0,7	>20	3 — —	N	14	1 — 3* — 5*	1,64	66	< 5	
Кислород	<—200°	—	<1,0	>16	2 —	O	16		—	—	—	
Фтор	—	—	—	—	1	F	19		—	—	—	
Натрий	96°	071	0,98	23	1	Na	23	1†	2,6	24	—22	3-ий
Магний	500°	027	1,74	14	2 —	Mg	24	— 2†	3,6	22	— 3	
Алюминий	600°	023	2,6	11	3 — —	Al	27	— — 3	4,0	26	+ 1.3	
Кремний	(1200°)	008	2,3	12	4 — — —	Si	28	— — 3 4	6,25	45	5.2	
Фосфор	44°	128	2,2	14	3 — —	P	31	1 — 3* 4* 5*	2,39	59	6.2	
Сера	114°	067	2,07	15	2 —	S	32	— 2 — 4* 5* 6*	1,96	82	8,7	
Хлор	—75°	—	1,3	27	1	Cl	35½	1 — 3 — 5* — 7*	—	—	—	
Калий	58°	084	0,87	45		K	39	1†	2,7	35	—55	4-ый
Кальций	(800°)	—	1,6	25		Ca	40	— 2†	3,15	36	— 7	
Скандий	—	—	(2,5)	(18)		Sc	44	— — 3†	3,86	35	(0)	
Титан	(2500°)	—	(5,1)	(9,4)		Ti	48	— — 3 4	4,2	38	(+5)	
Ванадий	(2000)	—	5,5	9,2		V	51	— 2 3 4 5	3,49	52	6,7	
Хром	(2000°)	—	6,5	8,0		Cr	52	— 2 3 — — 6*	2,74	73	9,5	
Марганец	(1500°)	—	7,5	7,3		Mn	55	— 2† 3 4 — 6* 7*	—	—	—	
Железо	1400°	012	7,8	7,2		Fe	56	— 2† 3 — — 6*	—	—	—	
Кобальт	(1400°)	013	8,6	6,8		Co	58½	— 2† 3 4	—	—	—	
Никкель	1350°	017	8,7	6,8		Ni	59	— 2† 3	—	—	—	
Медь	1054°	029	8,8	7,2		Cu	63	1† 2†	Cu²O 5,9	24	9,8	5-ый
Цинк	433°	—	7,1	9,2	2 —	Zn	65	— 2†	5,7	28	4,8	
Галлий	30°	—	5,96	12	3 — —	Ga	70	— — 3	Ge^2O^3 (5.1)	(36)	(4,0)	
Германий	900°	—	5,47	13	4 — — —	Ge	72	— 2 — 4	4,7	44	4,5	
Мышьяк	500°	006	5,7	13	3 — —	As	75	— — 3 — 5*	4.1	56	6,0	
Селен	217°	—	4,8	16	2 —	Se	79	— — — 4 — 6*	—	—	—	
Бром	—7°	—	3,1	26	1	Br	80	1 — — — 5* — 7*	—	—	—	
Рубидий	39°	—	1.5	57		Rb	85	1†	—	—	—	6-ой
Стронций	(600°)	—	2,5	35		Sr	87	— 2†	4,3	48	—11	
Иттрий	—	—	(3,4)	(26)		Y	89	— — 3†	5,05	45	(—2)	
Цирконий	(1500°)	—	4,1	22		Zr	90	— — — 4	5,7	43	—0.2	
Ниобий	—	—	7,1	13		Nb	94	— — 3 — 5*	4,7	57	+6,2	
Молибден	—	—	8,6	12		Mo	96	— 2 3 4 — 6*	4,4	65	6,8	
						(1)						
Рутений	(2000°)	010	12,2	8,4		Ru	103	— 2 3 4 — 6 — 8	—	—	—	
Родий	(1900°)	008	12,1	8,6		Rh	104	— 2 3 4 — 6	—	—	—	
Палладий	1500°	012	11,4	8,3		Pd	106	1† 2 — 4	—	—	—	
Серебро	950°	019	10,5	10		Ag	108	1†	Ag^2O 7,5	31	11	7-ой
Кадмий	320°	031	8,6	13	2 —	Cd	112	— 2†	8,15	31	2.5	
Индий	176°	016	7,4	14	3 — —	In	113	— 2 3	In^2O^3 7,18	38	2,7	
Олово	230°	023	7,2	16	4 — — —	Sn	118	— 2 — 4	6,95	43	2,8	
Сурьма	432°	012	6,7	18	3 — —	Sb	120	— — 3 4 5	6,5	49	2,6	
Теллур	455°	017	6,4	20	2 —	Te	125	— — — 4 — 6*	5.1	68	4,7	
Иод	114°	—	4.9	26	1	J	127	1 — 3 — 5* — 7*	—	—	—	
Цезий	27°	—	1,88	71		Cs	133	1†	—	—	—	8-ой
Барий	—	—	3,75	36		Ba	137	— 2†	5,1	60	—6,0	
Лантан	(600°)	—	6,1	23		La	138	— — 3†	6,5	50	+1,3	
Церий	(700°)	—	6,6	21		Ce	140	— — 3 4	6,74	50	2,0	
Дидимий	(800°)	—	6,5	22		Di	142	— — 3 — 5	—	—	—	
						~~ (14)						
Иттербий	—	—	(6,9)	(25)		Yb	173	— — 3	9,18	43	(—2)	10-ый
						~~ (1)						
Тантал	—	—	10.4	18		Ta	182	— — — — 5	7,5	59	4,6	
Вольфрам	(1500°)	—	19,1	9.6		W	184	— — — 4 — 6	6,9	67	8	
						(1)						
Осмий	(2500°)	007	22,5	8,5		Os	191	— — 3 4 — 6 — 8	—	—	—	
Иридий	2000°	007	22,4	8,6		Ir	193	— — 3 4 — 6	—	—	—	
Платина	1775°	005	21,5	9,2		Pt	196	— 2 — 4	—	—	—	
Золото	1045°	014	19,3	10		Au	198	1 — 3	Au^2O (12,5)	(33)	(13)	11-ый
Ртуть	—39°	—	13,6	15	2 —	Hg	200	1† 2†	11,1	39	4,5	
Таллий	294°	031	11,8	17	3 — —	Ti	204	1† — 3	Tl^2O^3 (9,7)	(47)	(4,3)	
Свинец	326°	029	11,3	18	4 — — —	Pb	206	— 2† — 4	8,9	53	4,2	
Висмут	268°	014	9,8	21	3 — —	Bi	208	— — 3 — 5	—	—	—	
						~~ (5) ~~						
Торий	—	—	11,1	21		Th	232	— — — 4	9,86	54	2.0	12-ый
						(1) ~~						
Уран	(800°)	—	18,7	13		U	240	— — — 4 — 6	(7,2)	(80)	(9)	
	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]		[7]	[8]	[9]	[10]	[11]

> значит, что действительное число более вписанного.

< значит, что действительное число менее того, которое вписано.

[1] Температуры плавления t простых тел, считая для платины t = 1775° (Violle). Температуры, определенные без численных указаний (лишь относительно), заключены в скобках.

[2] Средний коэфициент α линейного расширения твердых простых тел от 0° до 100°, преимущественно по данным Физо. Числа даны в миллионных долях. Например, для висмута среднее расширение на 1° одного метра α = 0,000014 метра.

[3] Удельный вес s простых тел в твердом или жидком состоянии. В скобках вписаны уд. веса, до сих пор не наблюденные, но вероятные на основании периодического закона. То же замечание относится к столбцам 4, 8, 9 и 10, где не наблюденные цифры даны в скобках.

[4] Средние удельные объемы атомов простых тел в твердом и жидком состояниях; получаются делением A на s.

[5] Условное выражение состава частиц (объем пара = объему H^2) водородистых и металлоорганических соединений, образуемых элементами, при чем если элемент дает как водородистое соединение данной формы, так и металлоорганическое, то число набрано жирным шрифтом, если же водородного соединения неизвесто, то — обыкновенным. Напр., при Sb стоит 3 жирным шрифтом, это значит, что известны SbH^3, $Sb(CH^3)^3$, $Sb(C^2H^5)^3$ и т. п. При Pb число 4 простым шрифтом показывает, что известны $Pb(CH^3)^4$, $Pb(C^2H^5)^4$, но водородистый свинец неизвестен.

[6] Между знаками элементов и их атомными весами оставлены свободные строки и поставлены знаки ~~ и числа, показывающие количество неизвестных по периодической системе промежуточных элементов. Так от Di до Yb не достает 14 элементов. Вероятно, что некоторые из редких элементов, ныне открытых, но еще недостаточно исследованных, входят в этот промежуток.

[7] Условное выражение состава солеобразных окислов, образующих основания, кислоты и соли (поэтому окислы CO или H^2O^2, солей прямо не дающие, не входят в число здесь исчисленных). Для удобства сравнения состав всех окислов выражен через R^2O^n, где и изменяется от 1 до 8. Поэтому, так как против Au стоят цифры 1 и 3, то это значит, что золото дает окислы Au^2O и Au^2O^3, против Pb стоит 2 и 4, значит известны Pb^2O^2 или PbO и Pb^2O^4 или PbO^2. Жирным шрифтом напечатаны окислы, дающие соли и известные в отдельном состоянии, как Au^2O^3, PbO, PbO^2 и т. п. Напр., при S стоят цифры 2, 4, 5, 6, показывающие, что окислы S^2O^4 и S^2O^6 или SO^2 и SO^3 известны и в отдельном состоянии и в солях. Окисел же S^2O^5, отдельно не существуя, дает гидрат $H^2S^2O^6$ и соли дитионовой кислоты; форма S^2O^2 отвечает также серноватистым солям $M^2S^2O^3$. Знак †, поставленный при числе, показывает, что окисел данного состава обладает свойствами сильного или ясного основания, а знак * стоит при окислах, дающих энергические кислоты.

[8] Уд. вес s′ высших солеобразных окислов в твердом состоянии. Так, напр., число, стоящее против W, отвечает W^2O^6, или WO^3.

[9] Объем этих высших солеобразных окислов, считая их формулу (для удобства сличения) $R^2O^{n'}$. Числа эти получены делением веса 2A + n′16 (это вес, отвечающий формуле $R^2O^{n'}$) на удельный вес s′, данный в предшествующем столбце.

[10] Объем пая кислорода в высшем окисле. Величина этого объема A находится через вычитание удвоенного объема простого тела (столбец 4) из объема (столбец 9) высшего окисла R^2O^n, разделяя эту разность на число атомов кислорода n′ в высшем окисле (из столбца 7). Отрицательные величины показывают, что объем окисла меньше объема простого тела, в нем содержащегося.

[11] Нумерация малых периодов (или рядов), для отличения четных от нечетных.

1889. Д. Менделеев

АТОМНЫЕ ВЕСА ЭЛЕМЕНТОВ

Распределение элементов по периодам

Основы химии, 5-ое издание, стр. VIII

Группы	Высшие солеобразные окислы	Типический или 1-й малый период	Большие периоды: 1-й	2-й	3-й	4-й	5-й
I	R^2O	Li= 7	K 39	Rb 85	Cs 133	—	—
II	RO	Be= 9	Ca 40	Sr 87	Ba 137	—	—
III	R^2O^3	B=11	Sc 44	Y 89	La 138	Yb 173	—
IV	RO^2	C=12	Ti 48	Zr 90	Ce 140	—	Th 232
V	R^2O^5	N=14	V 51	Nb 94	—	Ta 182	—
VI	RO^3	O=16	Cr 52	Mo 96	—	W 184	Ur 240
VII	R^2O^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^2O	H=1 Na=23	Cu 63	Ag 108	—	Au 198	—
II	RO	Mg=24	Zn 65	Cd 112	-	Hg 200	—
III	R^2O^3	Al=27	Ga 70	In 113	—	Tl 204	—
IV	RO^2	Si=28	Ge 72	Sn 118	—	Pb 206	—
V	R^2O^5	P=31	As 75	Sb 120	—	Bi 208	—
VI	RO^3	S=32	Se 79	Te 125	—	—	—
VII	R^2O^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				

Основы Химии, 5-ое издание, 1889 г. Главы XIII, XV, XVII, XVIII, XXII, XXIV.

XXV

ВЫПИСКА ИЗ 5-ГО ИЗДАНИЯ ОСНОВ ХИМИИ

[Пятое издание «Основ химии» является своего рода переломом в ряду всех изданий.

Д. И. в своей немецкой статье (Liebig Ann. VIII Suppl.) особенно подробно остановился на свойствах будущего германия (экасилиция). Винклер, открыв германий, особо отметил совпадение наблюденных свойств с предсказанными, представив это в виде сравнительной таблицы и отметив, что нет никакого сомнения, что новый элемент не что иное, как предсказанный Менделеевым 15 лет тому назад экасилиций.

В 5-м издании Менделеев изменил несколько предисловие, ввел в него фразу: «Мне желательно было показать, над изложением основ химии, что науки давно уже умеют, как висячие мосты строить, опираясь на совокупность хорошо укрепленных тонких нитей, каждую из которых легко разорвать, и этим способом проходят пропасти, казавшиеся прежде непроходимыми». Он изменил размер книги, отделил от текста примечания.

Мы приводим здесь следующие выписки:

1) Стр. 413 — 414 О гелии
2) Стр. 454 — 472 О периодическом законе.
3) Стр. 509 — 510 О галлии.
4) Стр. 537 — 538 О германии.
5) Стр. 696 — 697 Железо, кобальт и никкель.
6) Стр. 752 Об исправлении атомных весов платиновых элементов. *В. К.*].

Глава XIII — «Калий, рубидий, цезий и литий. Спектральные исследования»

Стр. 413—414. Примечание 35

На солнце и звездах необходимо по спектр. исслед. признать существование массы известных химии элементов. Гюггенс, Секки и др. доставили для этого много материалов. Свод сведений об этом предмете дан проф. И. А. Клейбером в Журн. Русск. Физико-Химического Общества за 1885 год (XVIII — 146). Сверх того, признают особый элемент **гелий**, характеризующийся линиею (длина волны которой 587,5, около D), очень ярко видимою в выступах (протуберанциях) и пятнах солнца, но непринадлежащею ни одному из известных элементов и не воспроизводимою в виде обращенной, черной линии. Такое заключение быть может и справедливо, то-есть быть может откроется простое тело, которому свойствен спектр галлия, но может оказаться, что линия гелия принадлежит одному из известных элементов, потому что с переменою температур, давлений и соединений — спектры изменяются по яркости и положению видимых линий. Так, например, в самом конце спектра кальция Локьер мог видеть при сравнительно низких температурах только линию 423, при повышении температур являются 397 и 393, а при еще большем повышении линии 423 совершенно уже невидима.

Глава XV— «Сходство элементов и периодический закон»

Стр. 454 — 472

Правильность и простота, выражаемые точными законами кристаллических образований, повторяются при сложении атомов в частицы. Как там, так и здесь оказывается немного форм, различных по существу, и все наблюдаемое их разнообразие сводится на немногие основные различия. Там частицы слагаются в кристаллические формы, здесь атомы в частичные формы или в **формы соединений**. Там и здесь из основной кристаллической или частичной формы происходят видоизменения, сочетания, комбинации. Если знаем, что калий дает соединения основной формы KX, где X есть одноэквивалентный элемент (соединяющийся с одним атомом водорода и, по закону замещения, его способный заступать), то знаем состав его соединений: K^2O, KHO, KCl, NH^2K, KNO^3, K^2SO^4, $KHSO^4$, $K^2Mg(SO^4)^26H^2O$ и т. п. Не все возможные кристаллические производные формы являются в действительности. Так не всякие и атомные комбинации являются в действительности для каждого элемента. Для калия неизвестны: KCH^3, K^3P, K^2Pt и тому подобные соединения, существующие для водорода или хлора.

Существует немного основных форм для сложения атомов в частицы, и большинство их нам уже известно. Означая чрез X элемент одно-

эквивалентный, а чрез R элемент, с ним соединенный, можно заметить восемь атомных форм: RX, RX^2, RX^3, RX^4, RX^5, RX^6, RX^7, RX^8.

Возьмем за X хлор или водород. Тогда для первой формы нам будут служить примерами H^2, Cl^2, HCl, KCl, NaCl и т. п. Для формы RX^2 примерами могут быть соединения кислорода или кальция: OH^2, OCl^2, OHCl, CaO, $Ca(OH)^2$, $CaCl^2$ и т. д. Для третьей формы RX^3 мы знаем представителя NH^3 и соответственные соединения N^2O^3, NO(OH), NO(OK), PCl^3, P^2O^3, PH^3, SbH^3, Sb^2O^3, B^2O^3, BCl^3, Al^2O^3 и т. д. Форма RX^4 известна и между водородными соединениями. Болотный газ CH^4 и отвечающие ему предельные углеводороды C^nH^{2n+2} суть лучшие тому представители. Сюда же CH^3Cl, CCl^4, $SiCl^4$, $SnCl^4$, SnO^2, CO^2, SiO^2 и целый ряд других. Форма RX^5 также знакома уже нам, но между ее представителями нет чистых водородистых соединений. Нашатырь NH^4Cl и соответственные ему $NH^4(OH)$, $NO^2(OH)$, $ClO^2(OK)$, также PCl^5, $POCl^3$ и т. п. суть преставители этой формы. В высших также нет водородных соединений, но в форме RX^6 есть еще хлористое соединение WCl^6. Зато кислородных много, и между ними SO^3 наиболее известный представитель. Сюда же $SO^2(OH)^2$, SO^2Cl^2, $SO^2(OH)Cl$, CrO^3 и т. п. — все кислотного характера. Вообще в высших формах только и есть кислородные и кислотные представители. Форму RX^7 мы знаем в хлорной кислоте $ClO^3(OH)$, сюда же относится марганцовокалиевая соль $MnO^2(OK)$. Форма RX^8 очень редка, осмовый ангидрид OsO^4 есть известнейший ее представитель. Формы еще более сложные, столь ясно выражающиеся в кристаллогидратах, двойных солях и т. п. соединениях, хотя могут быть рассматриваемы как самостоятельные, но понимаются проще всего при современном запасе знаний, как сочетания целых частиц, которым нет соответственных двойных соединений, содержащих один атом элемента R и много атомов других элементов RX^n. Вышеуказанные формы исчерпывают случаи прямых сочетаний атомов, и форма $MgSO^47H^2O$ без насилования ныне известных фактов не может быть произведена прямо от форм MgX^n или SX^n, тогда как форма $MgSO^4$ отвечает как типу магниевых соединений MgX^2, так и типу соединений серы SO^2X^2, или, общее, SX^6, где X^2 заменены $(OH)^2$, с заменою здесь H^2 атомом Mg, заменяющим всегда H^2 [6].

Четыре низшие формы RX, RX^2, RX^3 и RX^4 встречаются как для соединений элементов R с хлором и кислородом, так и для их соединений с водородом, а четыре высших формы являются только для таких кислотных соединений, которые образованы хлором, кислородом и т. п. элементами.

---

[6] Однако нельзя не приметить, что натровые кристаллогидраты часто содержат $10H^2O$, магнезиальные 6 и $7H^2O$, что платиновым двойным солям свойствен тип PtM^2X^6 и т. п. При дальнейшей разработке сведений о кристаллогидратах, двойных солях, сплавах, растворах и т. п. *в химическом смысле* слабых соединениях (то-есть легко разрушаемых слабыми химическими влияниями), вероятно, возможно будет иметь для них полное обобщение. Поныне предметы эти изучались только

Из кислородных соединений во всех отношениях преимущественного интереса заслуживают **солеобразные окислы**, способные давать соли или в качестве основания, или в виде кислотного ангидрида. Некоторые элементы, напр., кальций и магний, дают только один солеобразный окисел, напр., MgO, соответствующий MgX^2. Но большинство элементов является в нескольких таких формах. Так, медь дает CuX и CuX^2, или Cu^2O и CuO. Если элемент R дает высшую форму RX^n, то часто, как бы вследствие симметрии, существуют низшие формы RX^{n-2}, RX^{n-4} и вообще такие, которые отличаются от формы RX^n на четное число X. Так, для серы известны формы SX^2, SX^4, SX^6, напр., SH^2, SO^2, SO^3. Последняя форма высшая SX^6. Форм SX^5, SX^3 вовсе нет. Но иногда являются и четные и нечетные формы для одного и того же элемента. Так, для меди и ртути известны формы RX и RX^2.

Между **солеобразными** окислами до сих пор известны лишь нижеисчисленные **восемь форм**. Ими определяются возможные формы соединений элементов, если принять во внимание то обстоятельство, что элемент, дающий некоторую форму соединений, может образовать и низшие формы. По этой причине редкая **форма недокисей** или *квадрантных* окисей R^4O (напр., Ag^4O, Ag^2Cl) не характерна, ей отвечает всегда одна из высших степеней окисления, и соединения этой формы отличаются большою химическою непрочностью, распадаясь на простое тело и высшую форму (напр.: $Ag^4O = 2Ag + Ag^2O$). Многие элементы, кроме того, образуют переходные, по составу промежуточные окислы, способные, как N^2O^4, распадаться на низшую и высшую форму. Так, железо дает магнитную окись (окалину) Fe^3O^4, которая во всех отношениях (по реакциям) есть соединение закиси FeO с окисью Fe^2O^3. Самостоятельные более или менее прочные солеобразные соединения отвечают следующим восьми формам:

R^2O, соли RX, гидраты ROH. Чаще всего основания, как K^2O, Na^2O, Hg^2O, Ag^2O, Cu^2O, и если есть кислотные окислы этой

попутно или случайно, сведения о них случайны и лишены систематичности, а потому и обобщений для них ныне ждать нельзя. Еще недавно было время Жерара, когда признавались только три типа: RX, RX^2 и RX^3, затем прибавлен тип RX^4 (а именно, Купером, Кекуле, Бутлеровым и др.), преимущественно для обобщения сведений об углеродистых соединениях. И этими типами довольствуются до сих пор многие, производя от них высшие формы, напр., RX^5 из RX^3, как, напр., $POCl^3$ из PCl^3, считая кислород связанным с хлором (как в HClO) и фосфором. Но ныне пришло время ясно видеть, что формы RX, RX^2, RX^3 и RX^4 всего разнообразия явлений не исчерпывают. Поворот стал виден, когда Вюрц показал, что PCl^5 не есть соединение частиц $PCl^3 + Cl^2$, хотя и может на них распадаться, а есть цельная могущая переходить в пар частица PCl^5, как PF^5, как SiF^4. Но время признания форм еще высших, чем RX^8, по моему мнению, впереди, но оно придет. В доказательство этого мнения я привожу несколько фактов в дальнейшем изложении, а теперь упомяну один, наиболее ясный. Щавелевая кислота $C^2H^2O^4$ дает кристаллогидрат с $2H^2O$, но он может и должен быть относим к типу CH^4 или, в частности, к типу этана C^2H^6, в котором все атомы водорода заменены остатком воды: $C^2H^2O^4 2H^2O = C^2(OH)^6$.

формы, то очень редки, образованы лишь резкими кислотными элементами, и все же лишь со слабыми кислотными свойствами, напр., Cl^2O.

R^2O^2 или RO, соли RX^2, гидраты $R(OH)^2$, простейшие основные соли R^2OX^2 или R(OH)X, также почти исключительно основная форма, но основные свойства слабее развиты, чем в предшествующей форме. Напр., CaO, MgO, BaO, PbO, FeO, MnO и т. д.

R^2O^3, соли RX^3, гидраты $R(OH)^3$, RO(OH), простейшие основные соли ROX, $R(OH)X^2$. Основания мало энергические, как, напр., Al^2O^3, Fe^2O^3, Tl^2O^3, Sb^2O^3, кислотные свойства также развиты слабо, напр., в B^2O^3, но для металлоидов уже ясные свойства кислот, напр., P^2O^3, $P(OH)^3$.

R^2O^4 или RO^2, соли RX^4 или ROX^2, гидраты $R(OH)^4$, $RO(OH)^2$. Редко (слабые) основания, как ZrO^2, PtO^2, чаще кислотные окислы, но кислотные свойства вообще еще слабы, как у CO^2, SO^2, SnO^2. В этой предшествующей и следующей формах являются многие промежуточные окислы.

R^2O^5, соли преимущественно вида ROX^3, RO^2X, $RO(OH)^3$, $RO^2(OH)$, редко RX^5. Основной характер (X — галоид, простой или сложный, напр., NO^3, Cl и т. п.) слаб, кислотный преобладает, как это видно в N^2O^5, P^2O^5, Cl^2O^5, тогда X = OH, OK и т. п., напр., $NO^2(KO)$.

R^2O^6 или RO^3. Соли и гидраты чаще вида RO^2X^2, $RO^2(OH)^2$. Окислы кислотного характера, как SO^3, CrO^3, MnO^3. Основные свойства редки и слабо развиты, как в UO^3.

R^2O^7, соли вида RO^3X, $RO^3(OH)$, кислотные окислы, напр., Cl^2O^7, Mn^2O^7. Основные свойства столь же мало развиты, как в окислах R^2O кислотные.

R^2O^8 или RO^4. Форма очень редкая и известная лишь по OsO^4 и RuO^4.

В том обстоятельстве, что **кислотные гидраты** и соли с одним атомом элемента во всех высших формах **содержат не более четырех атомов кислорода**, как и высшая соляная форма RO^4, видно, что образованием солеобразных окислов управляет некоторое общее начало, которое всего проще искать в коренных свойствах кислорода. Гидрат окисла RO^2 в высшей форме есть $RO^22H^2O = RH^4O^4 = R(HO)^4$. Таков, например, гидрат кремнезема и соли (моносиликаты), ему отвечающие, $Si(MO)^4$. Окисел R^2O^5 отвечает гидрату $R^2O^53H^2O = 2RH^3O^4 = 2RO(OH)^3$. Такова ортофосфорная кислота PH^3O^4. Гидрат окисла RO^3 есть $RO^3H^2O = RH^2O^4 = RO^2(OH)^2$, напр., серная кислота. Гидрат, отвечающий R^2O^7, есть, очевидно, $RHO^4 = RO^3(OH)$, напр., хлорная кислота. Здесь, кроме содержания O^4, должно заметить еще то, что **количество водорода в гид-**

рате равно содержанию водорода в водородистом соединении. Так, кремний дает SiH^4 и SiH^4O^4, фосфор PH^3 и PH^3O^4, сера SH^2 и SH^2O^4, хлор ClH и $ClHO^4$. Этим если не объясняется, то по крайней мере связывается в стройную и общую систему то, что **элементы способны соединяться с тем большим количеством кислорода, чем менее могут они удерживать водорода**. В этом должно искать ключ к пониманию всех дальнейших выводов, а потому формулируем эту законность в общем виде. Элемент R дает водородное соединение RH^n, гидрат его высшего окисла будет RH^nO^4, а потому высший окисел содержит $2RH^nO^4 - nH^2O = R^2O^{8-n}$. Напр., хлор дает ClH, гидрат $ClHO^4$ и высший окисел Cl^2O^7. Так, углерод дает CH^4 и CO^2. Так, SiO^2 и SiH^4 суть высшие соединения кремния с водородом и кислородом, как CO^2 и CH^4. Здесь количества кислорода и водорода эквивалентны. Азот соединяется с большим количеством кислорода, образуя N^2O^5, но зато с меньшим количеством водорода в NH^3. *Сумма эквивалентов водорода и кислорода*, находящихся в соединении с атомом азота, в высших формах, *равна*, как всегда, *восьми*. Так и в других элементах, соединяющихся с кислородом и водородом. Так, сера дает SO^3, следовательно, на атом серы приходится шесть эквивалентов кислорода, а в SH^2 — два эквивалента водорода. Сумма опять равна восьми. Таково же отношение Cl^2O^7 и ClH. Это показывает, что способность элементов соединения со столь разнородными другими элементами, как кислород и водород, подчиняется одной общей законности, которая и формулируется в системе элементов, далее излагаемой [7[.

Из предшествующего видны не только та правильность и простота, которые управляют образованием и свойствами окислов и всяких соединений элементов, но и новое точное средство для познания сходства элементов. Сходственные элементы дают сходственные формы соединений как высших, так и низших. Если CO^2 и SO^2 суть два газа, очень сходные как по физическим, так и по химическим свойствам, то причину этого не следует еще искать в сходстве серы с углеродом; она лежит в том тождестве формы соединения RX^4, в котором

---

[7] Окислам формы недокисей R^4O отвечает, по эквивалентности, водородное соединение R^2H. Палладий, натрий и калий дают подобные водородные соединения, и достойно примечания то обстоятельство, что элементы эти по периодической системе между собою сближены и что в тех группах, где являются водородные соединения R^2H, образуются и квадрантные окиси R^4O.

Не желая усложнять изложения, я касаюсь здесь лишь в общих чертах отношения гидратов к окислам и окислов между собою. Так, напр., понятие об ортокислотах и о нормальных кислотах будет сообщено при фосфорной и фосфористой кислотах.

Так как в дальнейшем изложении периодического закона разбираются лишь окислы, дающие соли, то считаю не бесполезным остановиться здесь на следующем указании, относящемся к перекисям. Из **перекисей**, отвечающих перекиси водорода, до сих пор известны: H^2O^2, Na^2O^2, S^2O^7 (в виде HSO^4?), K^2O^4, K^2O^2 CaO^2, TiO^3, Cr^2O^7, CuO^2(?), Rb^2O^2, SrO^2, Ag^2O^2, CsO^2, Cs^2O^2, BaO^2 и UO^4. Вероятно, что число перекисей при дальнейшем исследовании увеличится. В ныне известных видна периодичность, потому что элементы (неизвестно для Li) I группы, дающие R^2O, образуют перекиси, затем элементы VI группы, повидимому, также особо склонны образовать перекиси.

являются оба окисла, и в том влиянии большой массы кислорода, которое он всегда оказывает на свойства своих соединений. Действительно, между углеродом и серою сходства мало, как видно не только из того, что CO^2 есть *высшая форма* окисления, а SO^2 имеет способность окисляться далее в SO^3, но также из всех других соединений, напр., SH^2 и CH^4, SCl^2 и CCl^4 и т. п., вовсе не сходных ни по форме, ни по химическим свойствам. Это несходство C и S ясно выражено именно в том, что высшие степени окисления их различны по составу: CO^2 для углерода и SO^3 для серы. Сходные между собою галоиды дают и низшие и высшие формы соединений одни и те же. Таковы же и щелочные металлы, также щелочноземельные. Давно известно много таких групп сходных элементов. Так, есть аналоги кислорода, азота и углерода, и в дальнейшем изложении мы встретим многие такие группы. Но знакомство с ними невольно наводит на вопросы: где же причина сходства и каково отношение групп друг к другу? Без ответа на эти вопросы легко при образовании групп впасть в заблуждение, потому что понятия о степени сходства всегда будут относительны и резкости или точности не представляют. Так, литий сходен в одном отношении с калием, в других с магнием, бериллий сходствует с алюминием и с магнием. В таллии, как увидим впоследствии и как приметили при его открытии, есть много сродства со свинцом и ртутью, но есть часть свойств, принадлежащих литию и калию. Конечно, там, где нельзя измерять, поневоле должно ограничиться сближением или сопоставлением, основанным на признаках кажущихся, не резких и лишенных точности. Но у элементов есть точно измеримое и никакому сомнению не подлежащее то свойство, которое выражено в их атомном весе. Величина его показывает относительную массу атома или, если избежать понятия об атоме, величина его показывает отношение между массами, составляющими химические самостоятельные индивидуумы или элементы. А по смыслу всех наших физико-химических сведений масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства материи, потому что все они определяются подобными же условиям или такими же силами, какие действуют в весе тела; он же прямо пропорционален массе вещества. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимости между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными их весами, с другой.

Такова основная мысль, заставляющая **расположить все элементы по величине их атомного веса**. А при этом тотчас замечается повторение свойств в периодах элементов. Примеры этому мы уже знаем:

F = 19;	Cl = 35,5;	Br = 80;	J = 127
Na = 23;	K = 39;	Rb = 85;	Cs = 133
Mg = 24;	Ca = 40;	Sr = 87;	Ba = 137

В этих трех группах видна сущность дела. Галоиды обладают атомными весами, меньшими, чем щелочные металлы, а эти послед-

ние меньшими, чем щелочноземельные. А потому, **если все элементы расположить в порядке их атомного веса**, то получится **периодическое повторение свойств**. Это выражается **законом периодичности**: *свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости* (или, выражаясь алгебраически, образуют периодическую функцию) *от величины атомных весов элементов* [8]. В соответствие этому закону и составлена

[8] В том виде, как изложены здесь периодический закон и периодическая система элементов, они явились в первом издании этого сочинения, начатом мною в 1868 году и оконченном в 1871 году. Излагая совокупность сведений об элементах, мне пришлось много вдумываться в их взаимные отношения. В начале 1869 г. я разослал многим химикам на отдельном листке «*Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве*», а в мартовском заседании 1869 года сообщил Русскому Химическому Обществу «*О соотношении свойств с атомным весом элементов*». Сказанное в этой статье сведено в следующие заключения: «1) Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную *периодичность* свойств. 2) Сходственные по химическим отправлениям элементы представляют или близкие атомные веса (Pt, Ir, Os), или последовательно и однообразно увеличивающиеся (K, Rb, Cs). 3) Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса соответствует так называемой *атомности* их. 4) Распространеннейшие в природе простые тела имеют *малый* атомный вес, а все элементы с малыми атомными весами характеризуются резкостью свойств. Они поэтому суть типические элементы. 5) *Величина* атомного веса определяет характер элемента. 6) Должно ждать открытия еще многих *неизвестных* простых тел, напр., сходных с Al и Si элементов с паем 65—75. 7) Величина атомного веса элемента иногда может быть исправлена, зная его аналоги. Так, пай Te должен быть не 128, а 123—126. 8) Некоторые *аналогии* элементов открываются по величине веса их атома».

Вся периодическая законность включена в этих строках. В ряде последующих (1870—72 г.) статей (напр., в сообщениях Р. Химич. Обществу, Московскому съезду естествоиспытателей, Петербургской Академии и в Анналах Либиха) о том же предмете даются лишь приложения тех же начал, оправдавшихся затем трудами Роско, Карнелли, Торпе и др. в Англии, Раммельсберга (по отношению к церию и урану), Л. Мейера (по отношению к уд. объемам элементов), Циммермана (по отношению к урану), более всех Кл. Винклера (открывшего германий и показавшего его тождество с экасилицием) и др. — в Германии, Лекок де-Бэабодрана во Франции (открытие галлия = экаалюминию), Клеве (по отношению к атомным весам церитовых металлов), Нильсона (открывшего скандий = экабору) и Нильсона и Петерсона (определивших плотность пара $BeCl^2$) в Швеции и Браунера (исследовавшего Ce и определившего пай Te = 125) в Австрии.

Считаю необходимым сказать, что в своем построении периодической системы элементов я пользовался прежними исследованиями Дюма, Гладстона, Петтенкофера, Кремерса и Ленссена об атомных весах сходных элементов, но мне были неизвестны труды, предшествовавшие моим: de Chancourtois (vis tellurique или спираль элементов по их свойствам и эквивалентам) во Франции и J. Newlands (Law of octaves, напр., H, F, Cl, Co, Br, Pd, J, Pt образуют первую октаву, а последнюю — O, S, Fe, Se, Mn, Te, Au, Th) в Англии, хотя в этих трудах видны некоторые зародыши периодического закона. Что же касается до исследований профессора Лотара Мейера, касающихся периодического закона, то (вып. 12 и 13), судя по способу исследования первой его статьи (Lieb. Ann. Supp. VII, 1870—354), в самом начале которой цитирован реферат вышесказанного моего исследования 1869 года, очевидно, что периодический закон был взят им в том виде, как он дан мною.

В заключение этой исторической заметки считаю полезным сказать, что нет ни одного сколько-либо общего закона природы, который бы основался сразу, — всегда его утверждению предшествует много предчувствий, а признание закона наступает не тогда, когда он вполне создан во всем его значении, а лишь по ут-

та периодическая система элементов, которая помещена в самом начале этого сочинения. Ей дано расположение, соответствующее 8-ми формам окислов, указанным на предшествующих страницах, и те элементы, которые дают высшие окислы R^2O, и следовательно, соли RX образуют I группу, элементы, дающие как высшую степень окисления R^2O^2 или RO, входят во II-ю группу, R^2O^3 — в III-ю и т. д., а элементы, всех групп, наиболее близкие по атомным весам, расположены в ряды от 1-го до 12-го. Четные и нечетные ряды одинаковых групп представляют одинаковые формы, но по свойствам различаются, а потому два ряда, рядом стоящие, один четный, другой нечетный, например, ряды 4-й и 5-й — образуют период. Следовательно, элементы 4-го, 6-го, 8-го, 10-го и 12-го или 3-го, 5-го, 7-го, 9-го и 11-го рядов образуют аналоги, такие как галоиды, щелочные металлы и проч. Совокупность двух рядов, четного и рядом стоящего нечетного, дает таким образом один большой **период**. Такие периоды, начиная со щелочных металлов, кончаются галоидами. Элементы двух первых рядов, обладающих наименьшими атомными весами, вследствие этого самого обстоятельства [9], хотя имеют общие свойства группы, но при этом и много особых, самостоятельных свойств. Так, фтор, как мы знаем, отличается многим от других галоидов, литий — от щелочных металлов и т. д. Эти легчайшие элементы можно назвать **типическими**. Сюда относятся:

H.
Li. Be. B. C. N. O. F.
Na. Mg. . .

В прилагаемой таблице расположены все остальные элементы не по группам и рядам, а *по периодам*. Для того, чтобы вникнуть в сущность дела, надо помнить, что здесь, в данной строке, мало по малу растет атомный вес, напр., в строке, начатой с K = 39 и кончающейся Br (17-й) = 80, у промежуточных — промежуточный атомный вес от 39 до 80.

Четные ряды																
											Mg.	Al.	Si.	P.	S.	Cl.
K.	Ca.	Sc.	Ti.	V.	Cr.	Mn.	Fe.	Co.	Ni.	Cu.	Zn.	Ga.	Ge.	As.	Se.	Br.
Rb.	Sr.	Y.	Zr.	Nb.	Mo.	—	Ru.	Rh.	Pd.	Ag.	Cd.	In.	Sn.	Sb.	Te.	J.
Cs.	Ba.	La.	Ce.	Di?	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	Yb.	—	Ta.	W.	—	Os.	Ir.	Pt.	Au.	Hg.	Tl.	Pb.	Bi.	—	—
—	—	—	Th	—	U.											

Нечетные ряды

верждении опытом, который естествоиспытатели должны признавать высшею инстанциею своих соображений и мнений. Поэтому, с своей стороны, я считаю Роско, де-Боабодрана, Нильсона, Винклера, Браунера, Карнелли, Торпе и др., оправдавших применимость периодического закона в химической действительности, истинными утвердителями периодического закона, которого дальнейшее развитие ждет еще новых деятелей. Попытки, для того существующие, о которых упоминается в следующих выносках, поныне еще нельзя считать сколько-либо разъяснившими вопросы, невольно рождающиеся при знакомстве с этим законом.

[9] Это подобно тому, что в ряду гомологов (гл. 8) первые члены, где наименее углерода, хотя имеют общие свойства гомологов, но всегда и некоторые более резкие особенности, как это видно при знакомстве с органическими соединениями.

Такая же степень сходства, какую уже знаем, между K, Rb, и Cs, или Cl, Br и J, или Ca, Sr и Ba, существует и между элементами других вертикальных столбцов. Так, напр. Zn, Cd, и Hg, описываемые в следующей главе, представляют ближайшие аналоги магния. По этой периодической системе располагаем и все дальнейшее знакомство с элементами. Расположение элементов по группам, рядам и периодам приведено в таблицах, помещенных как в этой главе, так и вслед за предисловием, равно как и в конце книги. Для правильного понимания дела весьма важно сразу видеть, что все данные виды [10] распо-

[10] Кроме расположения элементов: а) в последовательном порядке по величине их атомного веса, с указанием их аналогий при помощи означения тех или других свойств, как *элементов* (напр., способность их давать те или иные формы соединений), так и *простых* тел, равно и сложных, им отвечающих (что сделано в таблице, особо приложенной к этой главе), b) расположения их по периодам (как сделано в начале книги, после предисловия) и с) по группам и рядам или малым периодам (как сделано в конце книги), мне известны следующие способы выражения периодической зависимости элементов: 1) *В плоскости по прямоугольным координатным осям.* По оси абсцисс откладывают атомные веса, а ординатами выражают свойства, напр., удельные объемы или температуры плавления. Способ этот, имея наглядность, представляет ту теоретическую невыгоду, что не указывает вовсе на существование в каждом периоде ограниченного и определенного числа элементов. Ничто при таком способе передачи периодической законности не указывает на то, что между Mg и Al не может быть еще элемент с атомным весом, напр., 25 с атомным объемом 13 и вообще со свойствами средними между Mg и Al. Действительный периодичный закон не отвечает последовательному изменению свойств с последовательным изменением атомного веса, словом, он не выражает функцию непрерывную, а как закон чисто химический, исходящий из понятий атомов и частиц, соединяющихся в кратных отношениях, разрывно (а не сплошно) и кратно, как такой закон, он *прежде всего* опирается на формы соединений, их немного, они арифметически просты и *повторяются*, они переходов непрерывных не представляют, а потому в каждом периоде содержится лишь определенное число членов. По этой причине между Mg, дающим $MgCl^2$, и Al, образующим AlX^3, не может быть еще никаких элементов, есть разрыв сплошности — по закону кратных отношений. Периодический закон поэтому следует выражать не геометрическими фигурами, всегда подразумевающими сплошность, а вроде того, как поступают в теории чисел. По этим соображениям, я никогда не выражал и выражать не буду периодических отношений элементов никакими геометрическими фигурами. 2) *В плоскости спиралью.* От центра откладывают радиусы, пропорциональные величинам атомных весов, и сходные элементы на одном радиусе и точки пересечения располагают по спирали. Способ этот, примененный de Chancourtois, Baumgauer, E. Huth и др., имеет многие недостатки предшествующего, хотя и устраняет неопределенность числа элементов в периоде. В нем должно видеть только простое стремление свести сложные отношения к простому фигуральному их изображению, потому что число радиусов и законность спирали ничем не обусловливаются. 3) *По линиям атомностей*, проведенных параллельно, как у Reynolds и Rew. S. Haughton, или наклонно, как у Crookes, направо и налево от оси, по которой считаются величины атомных весов, откладываются точки элементов — на одну сторону члены четных рядов (парамагнитные, как O, K, Fe), а на другую члены нечетных (диамагнитные, как S, Cl, Zn, Hg). Соединение таких точек дает периодическую кривую, уподобляемую Круксом качанию маятника, а по Haughton представляющую кубическую кривую. Способ этот был бы очень наглядным, если бы не требовал того, чтобы, напр., сера считалась двуатомною, а марганец одноатомным, хотя в этих формах тот и другой элемент не дают прочных производных и, хотя для одного принято в основание низшее возможное соединение SX^2, а для другого наивысшее, п. ч. Mn можно отнести к числу одноатомных элементов только по аналогии $KMnO^4$ с $KClO^4$. Притом у Reynolds и Crookes

ложения элементов по величине атомного веса, в сущности, выражают одну и ту же основную **зависимость — периодические свойства** [11]. Относительно ее затем должно видеть следующее:

H, Fe, Ni, Co и др. помещаются вне осей атомности, а уран совершенно без всякого основания считается двуатомным. 4) *По поверхностям вращения* в точках пересечения с определенными другими поверхностями старается распределить элементы, для выражения их периодической зависимости, г. Ранцев, как он сообщил о том в Русск. Химич. Обществе, но попытка эта, повидимому, не лишенная интереса, до сих пор не явилась в печати. 5) *Показательными функциями в цельных числах*, напр., E. J. Mills (1886) функциею: $A = 15n - 15(0{,}9375)^t$ старается выразить все величины атомных весов, изменяя n и t как целые числа. Напр., для кислорода $n = 2$, $t = 1$, откуда $A = 15{,}94$, для сурьмы $n = 9$, $t = 0$, откуда $A = 120$ и т. д. n изменяется от 1 до 16, а t от 0 до 59. Аналогии при этом едва выступают, напр., для Cl величины n и t суть 3 и 7, для Br 6 и 6, для J 9 и 9, для K 3 и 14, для Rb 6 и 18, для Cs 9 и 20, но некоторые правильности, повидимому, воспроизводятся. 6) *Тригонометрическими функциями* всего естественнее пытаться выразить зависимость свойств простых тел от атомных их весов, потому что зависимость эта периодическая, как и функция тригонометрических линий, а потому Ridberg в Швеции (Лунд, 1885) и Ф. Флавицкий в России (Казань, 1887) применили подобные выражения, и этот прием должно считать достойным разработки, хотя и при нем не выражается отсутствие переходных элементов, напр., между Mg и Al, что составляет, по существу, важнейшую сторону предмета. 7) Первую попытку в этом последнем направлении составляет исследование *Б. Н. Чичерина* (1888), рассмотревшего с подробностью (Журн. Русск. Физ. Хим. Общества) щелочные металлы и открывшего следующее простое отношение между объемами атомов этих металлов: все они $= A(2—0{,}0428\ A.\ n)$, где A есть атомный вес, а $n = 1$ для Li и Na, для K равно $^4/_6$, для Rb равно $^3/_6$ и для Cs $= {}^2/_6$. Если бы n было всегда $= 1$, то при $A = 46\ {}^2/_3$ объем атома был бы $= 0$, а при $A = 23{}^1/_3$ достигался бы наибольший объем, плотность же возрастала бы с возрастанием A. Чтобы объяснить как перемену n, так и отношение атомных весов щелочных металлов к другим элементам, равно как и самую атомность, Чичерин прибегает к построению атомов из первичной материи, рассматривает отношение центральной массы к периферической и, руководясь механическими началами, многие свойства атомов выводит из взаимодействия внутренних и периферических частей каждого атома. Попытка эта представляет много интересных сближений, но ее нельзя разбирать уже потому, что она не закончена. Притом она признает гипотезу сложения всех элементов из одного вещества, а такая гипотеза в настоящее время не имеет никаких фактических или умозрительных опор. Сверх того исходом всех соображений служат удельные веса металлов при определенной температуре (неизвестно, каковы выйдут вышеуказанные отношения при иных температурах), а они изменяются даже от механических влияний.

[11] Множество явлений природы представляют зависимость периодического свойства; так, смена явлений дня и года и колебания всякого рода представляют перемены периодического свойства в зависимости от времени и пространства. Но в обычных периодических функциях одна переменная изменяется непрерывно, а другая возрастает для того, чтобы начать затем период уменьшения и, дойдя до его предела, опять начать возрастать. В периодической функции элементов дело идет иначе: здесь масса элементов не возрастает непрерывно, переходы совершаются скачками, от Mg к Al. Так, эквивалентность или атомность прямо перескакивает с 1 на 2, на 3 и т. д. — без переходов. И, по моему мнению, эти-то свойства и суть важнейшие, их периодичность и составляет сущность периодического закона. Он *выражает свойства элементов*, а не простых тел. Свойства простых и сложных тел находятся в периодической зависимости от атомного веса элементов только потому, что свойства простых и сложных тел сами составляют результат свойства элементов, их образующих. Объяснить и выразить периодически закон — значит объяснить и выразить причину закона кратных отношений, различия элементов и изменения их атомности и в то же время понять, что такое масса и тяготение. Ныне это преждевременно, по моему мнению. Но, подобно тому,

1) Формы высших **кислородных соединений** определяются группою. первая группа дает R^2O, вторая R^2O^2 или RO, третья R^2O^3 и т. д. Форм окислов восемь, а потому и групп восемь. Две группы дают период, одни и те же формы окислов в периоде встречаются двукратно. Напр., в периоде, начинающемся с K, окислы состава RO образуются Ca и Zn, состава RO^3 — Mo и Te и т. д. Окислы четных рядов, конечно той же формы, обладают основными свойствами в большей мере, чем окислы нечетных рядов. А этим последним преимущественно свойствен кислотный характер. Поэтому элементы, исключительно дающие основания, как щелочные, будут в начале периодов,

---

как, не зная причины тяготения, можно пользоваться законом тяготения, так можно пользоваться для химических целей законами, открытыми химиею, не имея объяснения их причины. Вышеуказанная своеобразность химических законов, касающихся определенных соединений и атомных весов, заставляет думать, что для обстоятельного их толкования еще не наступило время, и я думаю, что оно не наступит ранее уяснения такого первичного закона естествознания, каков закон тяготения.

Здесь уместно остановить внимание на том многостороннем соответствии между неразлагаемыми **элементами и сложными углеродистыми радикалами**, которое давно (Петтенкофер, Дюма и др.) выставляется на вид, а в недавнее время (1886) вновь разобрано Карнелли, своеобразнее же всего (в 1883 г.) доктором **Пелопидасом** по началам периодической системы. Пелопидас сравнивает ряд, содержащий 8 углеводородных радикалов C^nH^{2n+1}, C^nH^{2n}..., напр. C^6H^{13}, C^6H^{12}, C^6H^{11}, C^6H^{10}, C^6H^9, C^6H^8, C^6H^7 и C^6H^6, с рядом элементов, располагающихся в 8-ми группах. Подобие особенно ясно по способности C^nH^{2n+1} соединяться, достигая предела, с X, а в следующих членах с X^2, X^3... X^8, а особенно потому, что засим идет радикал ароматический, напр., C^6H^5, в котором, как общеизвестно, опять много свойств таких же, как в радикале C^6H^{13} предельном, а именно опять является способность образовать одноатомные соединения C^6H^5X. В способности указанных радикалов давать соответственные группам кислородные соединения, приближающиеся постепенно к кислотам, Пелопидас указывает подтверждение параллелизма. Так, углеводородные остатки 1-й группы, напр., C^6H^{13} или C^6H^5, дают окиси вида R^2O и гидраты RHO — как щелочные металлы, а в III группе образуют окислы вида R^2O^3 и гидраты RO^2H, напр., из ряда CH^3 соответственные соед. III группы будут окись $(CH)^2O^3$ или $C^2H^2O^3$, то-есть муравьиный ангидрид, а гидрат CHO^2H есть муравьиная кислота. В VI группе при содержании C^2 окись RO^3 будет C^2O^3, гидрат $C^2H^2O^4$, то-есть также двуосновная кислота — щавелевая, как между минеральными серная. Проводя свои воззрения чрез массу органических соединений, Пелопидас особенно останавливается на радикалах, отвечающих аммонию, напр., берет в I группу метиламмоний $N(CH^3)H^3$ или NCH^6, как обладающий свойствами щелочных металлов и дающий щелочь $NH^3CH^3(OH)$, подобную NaHO. Во II и следующих группах, чрез отнятие водорода, получаются остатки, все высшей атомности и менее щелочного характера, а в VII группе, наконец, оказывается синерод CN, которого сходство с галоидами, отвечающими VII группе, общеизвестно.

По отношению к этому примечательному параллелизму должно заметить прежде всего, что в элементах при переходе к соседним членам, обладающим высшею атомностью, вес атома возрастает, здесь же уменьшается, а потому нет основания видеть в замечаемом соответствии указания на сложность элементарных тел, а скорее должно видеть, что периодическая изменяемость простых и сложных тел подчиняется некоторому высшему закону, природу которого, а тем более причину — ныне еще нет средства охватить. По всей вероятности, она кроется в основных началах внутренней механики атомов и частиц. И так как во всеобщем сознании периодический закон живет всего лишь несколько лет, то не мудрено, что дальнейшее движение мысли к его разъяснению должно ждать только от дальнейшей разработки сведений, относящихся к этому предмету.

а такие чисто кислотные элементы, каковы галоиды, на конце периодов. В промежутке будут переходные элементы, характер и свойства которых мы будем далее описывать. Должно заметить, что кислотный характер свойствен преимущественно элементам с малым атомным весом из нечетных рядов, основной же — тяжелейшим и четным. Оттого между легчайшими (типическими) элементами преобладают такие, которые дают кислоты, особенно в последних группах, а тяжелейшие элементы, даже в последних группах (напр. Th, U), имеют основной характер. Таким образом основной и кислотный характеры высших окислов определяются: a) формою окисла; b) четным или нечетным рядом, в котором находится элемент, и c) величиною его атома.

2) **Водородные соединения**, как летучие или газообразные вещества, которым свойственны реакции, подобные HCl, H^2O, H^3N и H^4C, образуются только элементами нечетных рядов и высших групп, дающих окислы состава R^2O^7, RO^3, R^2O^5 и RO^2.

3) Если элемент дает водородное соединение RX^m, то он образует **металлоорганическое соединение** того же состава, где $X = C^nH^{2n+1}$, то-есть X есть остаток предельного углеводорода. Элементы нечетных рядов, неспособные давать водородистые соединения и образующие окислы формы RX, RX^2, RX^3, также дают металлоорганические соединения этой формы, свойственной высшему окислу. Так, цинк образует окись ZnO, соли ZnX^2 и цинк-этил $Zn(C^2H^5)^2$. Элементы четных рядов, повидимому, вовсе не дают металлоорганических соединений, по крайней мере все усилия для их получения были до сих пор напрасны, напр., для титана, циркония и железа.

4) Величина атомного веса элементов, относящихся к соседним периодам, различается примерно на 45, напр., K — Rb, Cr — Mo, Br — J. Но элементы типического ряда имеют меньший атомный вес. Между атомными весами Li, Na и K разность = 16, у Ca, Mg и Be такая же, у Si — C = 16, S — O = 16, Cl — F = 16. По мере возрастания атомных весов элементы одной группы из двух соседних рядов имеют обыкновенно большую разность (20 = Ti — Si = V — — P = Cr — S = Mn — Cl = Nb — As и т. п.), пока в самых тяжелых элементах она достигает наибольшей величины, напр., у Th — Pb = = 26, Bi — Ta = 26, Ba — Cd = 25 и т. д. Зато при этом и различие элементов четных и нечетных рядов возрастает. Действительно, различия Na и K, Mg и Ca, Si и Ti менее резки, чем Pb и Th, Ta и Bi, Cd и Ba и т. п. Таким образом, хотя и неясно, но даже в величине разности атомных весов аналогов замечается связь с изменением свойств [12].

---

[12] Отношение между величинами атомных весов, особенно же разность = 16, замечена была в 50-х и 60-х годах Дюма, Петтенкофером, Л. Мейером и др. Так, напр., Лотар Мейер, в 1864 г., вслед за Дюма и др., сопоставляет 4-атомные C, Si, 3-атомные N, P, As, Sb, Bi, 2-атомные O, S, Se, Te, 1-атомные F, Cl, Br, J и металлы одноатомные Li, Na, K, Rb, Cs, Tl и двуатомные Be, Mg, Ca, Sr, Ba, замечая, что первая разность вообще = 16, следующая около = 46, а последняя около = 87—90. В замечаниях этого рода должно видеть один из зародышей периодического закона. После его установки предмет этот наиболее полно

5) Каждый элемент по периодической системе имеет место, определяемое группою (означаем римскою цифрою) и рядом (цифра арабская), в которых находится. Они указывают величину атомного веса, аналогию, свойства и форму высшего окисла, водородного и др. соединений, словом — главные количественные и качественные признаки элемента, хотя затем и остается еще целый ряд подробностей или индивидуальностей, причину которых, по смыслу всего учения, лежащего в основе системы, должно искать в небольших разностях величины атомного веса. Если в некоторой группе находятся элементы: R^1, R^2, R^3 и в том ряде, где содержится один из этих элементов, напр. R^2, находится пред ним элемент Q^2, а после него элемент T^2, то свойства R^2 определятся по свойствам R^1, R^3, Q^2 и T^2. Так, напр., атомный вес $R^2 = {}^1/_4 (R^1 + R^3 + Q^2 + T^2)$. Напр., селен находится в группе с серою S = 32 и теллуром Te = 125, а в 7-м ряде пред ним стоит As = 75 и после него Br = 80. Отсюда величина атомного веса селена $= {}^1/_4 (32 + 125 + 75 + 80) = 78$, как это есть в действительности. Так можно определить и другие свойства селена, если бы они не были известны. Напр., As образует H^3As, Br дает HBr; очевидно, что селен, между ними находящийся, должен образовать H^2Se, со свойствами средними между H^3As и HBr. Самые физические свойства селена и его соединений, не говоря уже об их составе, определенном группою, могут быть, с большою близостью к действительности, определены по свойствам S, Te, As и Br. **Таким образом есть возможность предугадать свойства неизвестных еще элементов**. Так, напр., на месте IV — 5, то-есть в IV-й группе и 5-м ряде, еще недавно недоставало элемента. Такие неизвестные элементы можно назвать по имени предшествующего известного элемента той же группы, прибавив предварительно слог **эка**, что значит по санскритски *один*. Элемент IV — 5 следует за IV — 3, и это место занято Si, кремнием или силицием, а потому неизвестный элемент назовем экакремнием или экасилицием и означим Es. Вот свойства, которые должен иметь этот элемент, находя их на основании известных свойств Si, Sn, Zn и As. Атомный вес близок к 72, высшая окись EsO^2, низшая EsO, соединение обычной формы EsX^4, химически мало прочные низшие состава EsX^2, Es дает летучие металлоорганические соединения, напр. Es $(CH^3)^4$, Es $(CH^3)^3Cl$, Es$(C^2H^5)^4$, кипящий около 160° и т. п., летучее и жидкое хлористое соединение $EsCl^4$, кипящее около 90°, уд. веса около 1,9, EsO^2 будет ангидридом слабой коллоидальной кислоты, металлический Es будет довольно легко получаем из окиси и из K^2EsF^6 восстановлением, EsS^2 будет подобен SnS^2 и SiS^2 и, ве-

---

разрабатывал Ридберг (вын. 10), который приметил периодичность в изменении разностей между атомными весами двух соседних элементов и отношение ее к атомности. А. Базаров (1887) исследовал тот же предмет, взяв не арифметические разности соседних и аналогических элементов, а отношение их атомных весов, и также заметил, по отношению к ним, что по мере возрастания атомных весов это отношение попеременно то увеличивается, то уменьшается.

Замечу здесь, что об отношении VIII группы к другим сказано будет в конце сочинения (в ней Fe, Co, Ni, Cu и аналоги).

роятно, растворится в сернистом аммонии, уд. вес Es будет около 5,5, EsO^2 будет иметь плотность около 4,7 и т. д. Такое определение свойств экасилиция сделано было мною в 1871 г. Ныне, когда этот элемент открыл К. Винклер в Фрейберге, стало очевидно, что действительные его свойства вполне отвечают предугаданным [13]. В этом должно видеть важнейшее подтверждение справедливости периодического закона. Элемент этот ныне называется германием Ge. И не он один был предугадан периодическим законом [14]. Мы увидим при

[13] Законы природы исключений не терпят и этим явно отличаются от правил и правильностей, подобных, напр., грамматическим. Утверждение закона возможно только при помощи вывода из него следствий, без него невозможных и не ожидаемых, и оправданий тех следствий опытом, проверкою. Поэтому-то, увидев периодический закон, я с своей стороны (1869—1871, вып. 9) вывел из него такие логические следствия, которые могли показать — верен он или нет. К числу их относится предсказание свойств неоткрытых элементов и исправление атомных весов многих, мало в то время известных элементов. Так, напр., уран считался трехатомным U = 120, но в этом виде не отвечал периодическому закону, я предложил удвоить его вес атома U = 240, и наблюдения Роско, Циммермана и др. оправдали это изменение. То же было с церием, которого вес атома необходимо было изменить, по смыслу периодического закона, а потому я определил его теплоемкость, мое число оправдалось новыми определениями Гиллебранта, я исправил некоторые формулы цериевых соединений, и наблюдения Раммельсберга, Браунера, Клеве и др. оправдали предложенное изменение. Надобно что либо одно — или считать периодический закон верным до конца и составляющим новое орудие химических знаний, или его отвергнуть. Признавая путь опыта единственным верным, я сам проверял, что мог, и дал в руки всем возможность проверять или утверждать закон и не думал, как Л. Мейер (Lieb. Ann. 1870, Edg. B. VII, p. 364), писавший о периодическом законе, что «Es würde voreilig sein, auf so unsichere Anhaltspunkte in eine Aenderung der bisher angenommenen Atomgewichte vorzunehmen» («было бы поспешно изменять данные 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. Тогда *точка опоры* стала общею. Без такого способа испытания не может утвердиться ни один закон природы. Ни de Chancourtois, которому французы приписывают права на открытие периодического закона, ни Newlands, которого выставляют англичане, ни L. Meyer, которого стали цитировать ныне многие, как основателя периодического закона — не рисковали предугадывать *свойства* неоткрытых элементов, изменять «принятые веса атомов» и вообще считать периодический закон новым, строго поставленным законом природы, как это сделано мною с самого начала (1869), а потому замеченные ими *правильности*, притом мне бывшие неизвестными, можно считать только подготовкою к открытию закона. Так, до Кирхгофа подготовлялись законы спектроскопии, до Мейера, Джоуля и Клаузиуса механическая теория тепла, даже до Лавуазье и Ньютона открытия, им по существу принадлежащие. Прикрывая свои скромные работы такими великими именами и примерами, я желаю только оградить себя от тех нареканий, которые заслужил бы, если бы не коснулся вопроса об истории возникновения периодического закона, так как о ней писано очень много после того, как свойства галлия, скандия и германия выставили закон этот, как новую истину, позволяющую видеть невиденное и знать еще неузнанное.

[14] Писавши в 1871 г. статью о приложении периодического закона к определению свойств еще не открытых элементов, я не думал, что доживу до оправдания этого следствия периодического закона, но действительность ответила иначе. Описаны были три элемента: экабор, экаалюминий и экасилиций, и вот теперь, когда не прошло еще 20 лет с тех пор, я имею величайшую радость видеть их открытыми и получившими свои имена от тех трех стран, где найдены редкие минералы, их содержащие, и где сделано их открытие: Галлия, Скандинавия и Германия.

описании элементов III-ей группы, что свойства, подобным образом найденные для экаалюминия El = III — 5 = 68, оправдались действительностью, когда после того был найден металл, названный галлием. Точно так же свойства скандия ответили свойствам экабора [15].

6) Так как истинный закон природы есть только такой, для которого нет никаких исключений, то периодическая зависимость свойств и атомных весов элементов дает **новое средство определять** по эквиваленту **вес атома** или атомность мало исследованных, но известных уже элементов, которым придавали атомные веса без всякого точного основания и для которых другие средства определения величины атомного веса еще не могли быть приложены. В то время (1869 г.), когда предложена была периодическая система, таких элементов было не мало. Получилась возможность узнать истинные атомные их веса, что оправдалось дальнейшими исследованиями. Сюда относятся индий, уран, церий, иттрий и др.

7) Периодическая изменяемость свойств элементов в зависимости от их массы представляет отличие от других видов периодических

---

[15] Над примером индия покажем сущность приема. Эквивалент индия водороду в его окиси есть 37,7, то-есть если изобразить состав ее, как состав воды, то In = 37,7 и окись индия In^2O. За атомный вес индия, встречающегося с цинком, принимали двойной эквивалент, то-есть считали индий двуэквивалентным элементом и In = 2 × 37,7 = 75,4. Если бы индий образовал лишь окисел RO, то его должно было бы поместить во II-ю группу. Но при этом допущении не оказывалось места для индия в системе элементов, потому что места II — 5 = Zn = 65 и II — 6 = Sr = 87 были заняты элементами, уже известными, и элемент с атомным весом 75 не мог быть, по периодической системе элементов, двуэквивалентным. Так как ни плотность паров, ни теплоемкость металла, ни даже изоморфизм (соли индия очень трудно кристаллизуются) соединений индия не были известны, то не было основания придавать индию значение двуэквивалентного металла. А потому можно было считать его за 3-х, 4-х и т. д. эквивалентный. Считая его 3 эквивалентным, должно было принять In = 3 · 37,7 = 113. Тогда окиси должно придать состав In^2O^3, а солям индия — состав InX^3. При этом тотчас открывалось индию место в системе, а именно, в III-ей группе, в 7-м ряде, между Cd = 112 и Sn = 118, как аналогу Al или двиалюминию (дви = 2 по санскритски). Все свойства, наблюденные у индия, отвечают этому месту, напр., плотности Cd = 8,6; In = 7,4; Sn = 7,2, основные свойства окисей CdO, In^2O^3, SnO^2 последовательно изменяются, так что свойства In^2O^3 занимают среднее место между свойствами CdO и SnO^2 или Cd^2O^2 и Sn^2O^4. Принадлежность индия к III группе подтвердилась определением теплоемкости металла, сделанным независимо Бунзеном и мною, а также тем, что индий дает квасцы, как и алюминий, принадлежащий к этой же группе.

Такого же рода соображения заставляли считать атомный вес Ti близким к 48, а не к 52, как показывали многие анализы, или Te = 125, а не 128. И эти обе поправки фактических данных, на основании закона сделанные, оправдались уже в настоящее время, п. ч. Торпе для титана, а Браунер для теллура именно такие атомные веса и нашли при тщательных опытах, какие предвиделись периодическим законом. То же повторилось в платиновых металлах. Несмотря на то, что прежние анализы давали Os = 199,7, Ir = 198 и Pt = 197, на основании периодического закона должно было, как я и сделал уже в 1871 году, считать, что величина атомного веса возрастает от Os к Pt и Au, а не уменьшается. Многие новейшие исследования, особенно Зейберта, вполне оправдали и это предвидение, на законе основанное. Так истинный закон природы предупреждает факт, угадывает число, дает обладание природою, заставляет улучшать методы наблюдения и т. п.

зависимостей (так, напр., синусы периодически последовательно изменяются при возрастании углов, или температуры воздуха — с течением времени, по периодам годовым и дневным), состоящих в том, что масса атомов не возрастает непрерывно, а лишь скачками, то-есть между двумя соседними элементами (напр., K = 39 и Ca = 40, или Al = 27 и Si = 28, C = 12 и N = 14 и т. п.) не только нет, но, по закону (Дальтона) кратных отношений, и быть не может переходных, промежуточных элементов. Так, в *частице* водородного соединения может быть или один, как в HF, или 2, как в H^2O, или 3, как в NH^3, и т. п. атомов водорода, но как не может быть *частицы*, содержащей на атом элемента $2^1/_2$ атома водорода, так не может быть и элемента, промежуточного между N и O, с атомным весом более 14 и менее 16. Природа периодической функции элементов определяется именно тем, что ни один атом не удерживает более 4-х атомов водорода и на 2 атома элемента более 8-ми атомов кислорода. Этим определяется 8 групп элементов.

8) Сущность понятий, вызывавших периодический закон, состоит в общем физико-механическом начале, признающем соответствие, превращаемость и эквивалентность сил природы. От массы вещества находятся в прямой зависимости тяготение, притяжение на близких расстояниях и много иных явлений. Нельзя же думать, что химические силы не зависят от массы. Зависимость оказывается, потому что свойства простых и сложных тел определяются массами атомов, их образующих. Вес частицы или ее масса, как это мы видели, определяют многие свойства частиц, независимо от их состава. Так, CO и N^2 — два газа одного веса частицы, и много их свойств (плотность, сжижение, теплоемкость и т. п.) одинаковы или почти одинаковы. Разности, зависящие от природы вещества, играют второстепенную роль, составляют величины другого порядка. Так и свойства атомов определяются преимущественно их массою, весом. Только здесь есть особенности в зависимости свойств от массы, эта **зависимость определяется периодическим законом**. По мере возрастания массы сперва свойства последовательно и правильно изменяются, а потом возвращаются к первоначальным, и опять начинается новый, подобный прежнему, период изменения свойств. Тем не менее здесь, как и в других случаях, малое изменение массы атома влечет обыкновенно малое изменение свойств, определяет различия второго порядка. Атомные веса кобальта и никкеля, Rh, Ru и Pd, Os, Ir и Pt очень близки между собою, но и свойства их очень близки, различия едва уловимы. А если свойства атомов составляют функцию их веса, то множество понятий, более или менее укрепившихся в химии, должны претерпеть изменение, развиться и обработаться в смысле этого вывода, потому что обычное представление о химических элементах состоит в том, что атомы их так самостоятельны и самобытны, что они оказывают свое самостоятельное влияние, *природою* атомов определяемое. Вместо этого понятия о природе элементов должно теперь поставить понятие о *их массе* и, следовательно, необходимо рассматривать не влияние элемента, самого по себе взятого, а его влияние сравнивать,

с одной стороны, с влиянием элементов, близких по массе, и, с другой стороны, с элементами, относящимися к той же группе, но к другому периоду. Тогда многие химические выводы приобретают новый смысл и значение, замечается правильность там, где без того она ускользнула бы от внимания. Это видно особенно ясно над физическими свойствами, к рассмотрению которых мы далее перейдем, а теперь следует указать, что сперва Густавсон (гл. 10, вып. 28 bis), а потом Потылицын (гл. 11, вып. 66) показали зависимость реакционной способности прямо от величины атомного веса и от такого основного свойства их, которое выражено в формах их соединений, а потом и в массе других случаев чисто химические отношения элементов оказались в связи с периодическими их свойствами. Укажу для примера на то, что Карнелли заметил зависимость разлагаемости гидратов от положения элементов в периодической системе, а Л. Мейер, Вильгродт и др. выставили связь между атомным весом или местом металлов в периодической системе и их способностью служить посредниками при передаче галоидов углеводородам [16]. В том же направлении, определяемом периодическим законом, становится очевидным, что наибольшим распространением в природе пользуются элементы лишь малого атомного веса, в организмах же исключительно преобладают легчайшие (H, C, N, O), малая масса которых облегчает те превращения, которые свойственны организмам. Полюта (Харьков), С. С. Боткин, Блек и др. нашли даже соответствие между физиологическим действием солей и др. препаратов на организм и местом элементов, в них содержащихся — периодической их системе [17].

Так как физические свойства должны быть, по существу дела, в зависимости от состава тела и от качества элементов, его образующих, то для них должно ждать зависимости от веса атомов входящих элементов, а следовательно, и от их периодического распределения.

[16] Мейер, Willgrodt и др., руководясь тем, что Густавсон и Фридель заметили быстрое наступление металепсии в присутствии алюминия, изучили все почти обычные простые тела в этом отношении. Брался, напр., бензол, в него прибавлялся металл, и пропускали, при рассеянном свете, хлор. Если взять, напр., Na, K, Ba и т. п., действия на бензол не будет, то-есть HCl не выделяется, но если взять Al, напр., Au и вообще посредничеству помогающие металлы (Halogenüberträger), то действие оказывается явным по массе выделяющегося хлористого водорода (особенно, если происходящий хлористый металл растворим в бензоле). Так в I группе и вообще между четными и легкими элементами нет простых тел, могущих служить посредниками металепсии, а Al, Ga, In, Sb, Te, J, находящиеся в соседстве по периодической системе, служат отличными посредниками передачи галоидов.

[17] *Вышеисчисленные периодические отношения принадлежат* элементам, а не простым телам, и это весьма важно заметить, п. ч. 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, напр., в формах соединений, уже до некоторой степени усложняются в физических свойствах. Так, напр., кроме *maxima* и *minima*, отвечающих периодам и группам, являются новые частицы; так, в температуре плавления в германии является местный *maximum*, который, однако, предвиделся периодическим законом при определении его свойств (экасилиция).

Доказательство этому мы встретим многократно в дальнейшем изложении, а теперь укажем лишь на открытую Карнелли (Carnelley) в 1879 году зависимость магнитных свойств простых тел от места, занимаемого ими в периодической системе. Карнелли показал, что все простые тела *четных рядов* (начинающихся с Li, K, Rb, Cs) относятся к числу *магнитных* (парамагнитных), например, по определению Фарадея и др., магнитны: C, N, O, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ce, Os, Ir, Pt.

Простые же тела *нечетных рядов диамагнитны*: H, Na, Si, P, S, Cl, Cu, Zn, As, Se, Br, Ag, Cd, Sn, Sb, J, Au, Hg, Tl, Pb, Bi.

Затем Карнелли показал, что **температура плавления** простых тел изменяется периодически, как можно убедиться по прилагаемой таблице, где сведены наиболее достоверные из имеющихся данных и ясно видны те, которые отвечают наибольшим и наименьшим значениям [18]. Подобная же зависимость выступает при сравнении температур плавления хлористых металлов, многие из которых вновь исследованы для этой цели Карнелли [19].

---

[18] Очевидно, что многие числа, особенно превышающие 1000°, определены с малою точностью, а некоторые (помещены в скобках) даны мною только на основании грубых сравнительных определений, за исход которых мною были приняты температуры плавления Ag и Pt, ныне установленные многими наблюдениями. Кроме больших периодов, для которых maxima отвечают C, Si, Ti, Ru(?) и Os(?), есть еще малые периоды в температуре плавления, и их maxima отвечают S, As, Sb. Minima отвечают галоидам и щелочным металлам. В столбце, следующем за температурами плавления, даны коэффициенты линейного расширения (преимущественно по Физо) для того, чтобы обратить внимание на связь этих величин с температурами плавления. Эту связь Рауль Пикте выразил тем, что нашел произведение

$$\alpha\,(t + 273)\sqrt[3]{\frac{A}{s}}$$

почти постоянным для всех простых тел и близким к 0,045. В этом произведении α есть коэфф. линейного расширения, $t - 273$ есть температура плавления, считая ее от абсолютного нуля (— 273°), а $\sqrt[3]{A/s}$ есть среднее расстояние центров атомов, если A есть вес атома и s уд. вес простого тела. Хотя указанное произведение в действительности подвержено колебаниям (напр., для Sn оно менее 0,03), но тем не менее правило Рауля дает понятие о связи величин, долженствующих быть в некоторой между собою зависимости.

[19] Для следующих хлористых металлов известны температуры плавления (а в скобках даны темпер. кипения), из которых видна некоторая правильность, хотя число данных недостаточно для ее обобщения:

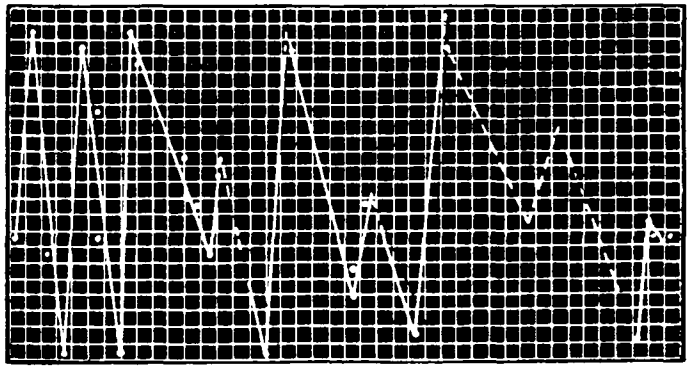
LiCl 598°,	$BeCl^2$ 600°,	BCl^3 20°,
NaCl 772°,	$MgCl^2$ 708°,	$AlCl^3$ 187°,
KCl 734°,	$CaCl^2$ 719°,	$ScCl^3$?,
CuCl 494°, (993°)	$ZnCl^2$ 262°, (680°)	$GaCl^3$ 76°, (217°)
AgCl 451°	$CdCl^2$ 541°	$InCl^3$?
TlCl 427° (718°)	$PbCl^2$ 498° (908°)	$BiCl^3$ 227°

Присовокупим еще следующие данные, не лишенные интереса для сличений: HCl — (112°) (— 102°); RbCl 710°, $SrCl^2$ 825°, CsCl 631°, $BaCl^2$ 860°, $SbCl^3$ 73° (223°),

Не подлежит сомнению, что и множество других физических свойств, при подробном их изучении, окажется также в периодической зависимости от атомных весов, но в настоящее время с некоторою полнотою известны лишь немногие, и мы остановимся на одном из них наиболее легко и часто определяемом — **удельном весе в твердом** (и жидком) состоянии, тем более, что связь его с химическими свойствами и отношениями выступает на каждом шагу. Так, напр., из всех металлов щелочные, а из всех металлоидов, при близких весах атомов, галоиды — наиболее энергичны по своим реакциям, и они оказываются обладающими между соседними простыми телами наименьшим удельным весом, как видно из прилагаемой таблицы. Таковы Na, K, Rb, Cs между металлами и Cl, Br, J между металлоидами. А так как столь малоэнергические металлы, как Ir, Pt и Au, даже уголь или алмаз среди простых тел, близких к ним по весу атома, — обладают наибольшею плотностью, то степень сгущения материи, очевидно, влияет на ход превращений, веществу свойственных, и притом зависимость эта от атомного веса явно периодического свойства. Чтобы дать себе некоторый отчет в этом отношении, можно представить легчайшие простые тела рыхлыми и, как губка, удобопроницаемыми другими, тогда как тяжелейшие — более сдавленными, с трудом расступающимися для вмещения других элементов. Удобнее всего эти отношения

$TeCl^3$ 209° (327°), JCl 27°, $HgCl^2$ 276° (303°), $FeCl^3$ 306°, $NbCl^5$ 194° (240°), $TaCl^5$ 211° (242°), WCl^6 190°. Температуры плавления бромистых и иодистых металлов то ниже, то выше, чем соответственных хлористых, смотря по атомному весу элемента и числу атомов галоида, как видно из примеров: 1) KCl 734°, KBr 699°, KJ 634°; 2) AgCl 454°, AgBr 427°, AgJ 527°; 3) $PbCl^2$ 498° (900°), PbBr 499° (861°), PbJ^2 383° (906°); 4) $SnCl^4$ ниже — 20° (114°), $SnBr^2$ 30° (201°), SnJ^4 146° (295°).

Laurie (1882) заметил также периодичность в **количестве тепла**, выделяющегося при образовании хлористых, бромистых и иодистых соединений, как видно



Диаграмма, данная Лаури для выражения периодического изменения теплоты образования хлористых соединений простых тел. По абсциссам отложены атомные веса от 0 до 210. Ординатами служат количества тепла от 0 до 220 тыс. калорий выделяющихся при соединении с Cl^2 (т. е. с 71 част. хлора). Вершины кривой отвечают Li, Na, K, Rb, Cs, низшие точки F, Cl, Br, J.

понимаются, когда вместо удельных весов [20], относящихся к единице объема, взять для сличения **удельные объемы атомов**, то-есть частные A/*s* из веса атома A на удельный вес *s*. Так как весомая часть вещества, по всему смыслу атомного учения, не наполняет его пространства, а окружена средою (эфирною, как часто представляют), подобно звездам и планетам, движущимся в небесном пространстве и его наполняющим, — с большими или меньшими промежутками, то частное A/*s* выражает *лишь средний* объем, отвечающий сфере атомов, а потому $\sqrt[3]{A/s}$ есть **среднее расстояние центров атомов**. Для сложных тел, частица которых весит *M*, средняя величина атомного объема получится, если средний объем частиц *M*/*s* разделить на число атомов *n* в частице [21]. В этом смысле вышеизложенное можно легко

из сопоставления, где количества выделяющегося тепла выражены в тысячах калорий и отнесены к частице хлора Cl^2, а потому теплота образования KCl взята два раза, $SnCl^4$ половина и т. д.: Na 195 (Ag 59, Au 12), Mg 151 (Zn 97, Cd 93, Hg 63), Al 117, Si 79 (Sn 64); K 211 (Li 187), Ca 170 (Sr 185, Ba 194), откуда видно, что наибольшее количество тепла выделяется щелочными металлами, и в каждом периоде, начиная от них, идет убыль — до галоидов, взаимное соединение которых влечет малое отделение тепла.

По этому поводу считаю неизлишним заметить: 1) что Томсен, числами которого я выше воспользовался, хотя и не приметил периодической изменяемости калорических эквивалентов, но видел уже соответствие в величинах, соответствующих сходным элементам; 2) что общность многих заключений термохимии значительно должна выиграть от применения к ней периодического закона, который, очевидно, повторяется в калориметрических данных, и если они часто приводят к правильным предугадываниям, то это зависит от периодичности термических свойств, равно как и множества других свойств, что и подмечено Laurie; и 3) что тепло образования окислов, подчиняющееся также периодической зависимости, отличается от тепла образования хлористых металлов тем, что наибольшие величины падают на двуатомные щелочноземельные металлы (Mg, Ca, Sr, Ba), а не на щелочные одноатомные, как для Cl, Br, J. Вероятно, что это обстоятельство стоит в связи с тем, что Cl, Br, J суть одноатомные элементы, а кислород двуатомен.

[20] Занимаясь с 50-х годов (моя магистерская диссертация была написана об удельных объемах, часть ее помещена в Горном журнале 1856 года) вопросами, касающимися отношений удельных весов и объемов к химическому составу, я склоняюсь к тому, что рассмотрение прямо удельных весов дает, в сущности, те же результаты, как и рассмотрение удельных объемов, только наглядности в последних более. Прилагаемая таблица периодических свойств простых тел и окислов ясно это показывает. Так, для тех элементов, для которых объем, среди соседних, наибольший — удельный вес наименьший, то-есть периодическая изменяемость обоих свойств одинаково хорошо видна. Переходя, напр., от Ag к J, мы имеем последовательное уменьшение уд. веса и постепенное увеличение уд. объема. Периодическая смена увеличения и уменьшения уд. веса и уд. объема простых тел в зависимости от их атомного веса была сообщена мною в августе 1869 года на московском съезде русских естествоиспытателей. В следующем 1870 г. явилась статья Л. Мейера, также касающаяся уд. объемов простых тел.

[21] Средний объем атомов сложных тел заслуживает, по моему мнению, бо́льшего внимания, чем обращено на него до сих пор. Укажу для примера на то, что для окислов мало энергических обыкновенно средний объем атома близок к 7, напр., SiO^2, Sc^2O^3, TiO^2, V^2O^5, также ZnO, Ga^2O^3, GeO^2, ZrO^2, In^2O^3, SnO^2, Sb^2O^5 и т. п. Для щелочных же и кислотных окислов средний объем атома больше 7. По этой причине в величинах средних объемов атома окислов и солей замечается как периодическая изменяемость, так и связь с энергичностью, по существу такого же свойства, как в простых телах.

выразить, сравнивая объемы атомов. У тех сравнительно легких простых тел, которые легко и часто реагируют, объем атома наибольший: у Na 23, у K 45, у Rb 57, Cs 71, у галоидов около 27, у тех же простых тел, которые трудно вступают в реакции, средний объем атома мал: для C в виде алмаза менее 4, в виде угля около 6, у Ni и Co менее 7, у Ir, Pt около 9. Остальные простые тела, представляя атомные веса и свойства средние между указанными простыми телами, имеют и средние объемы атомов. Поэтому **удельные веса и удельные объемы твердых (и жидких) тел**, как и всякие их другие свойства, **стоят в периодической зависимости от атомных весов**, как видно по прилагаемой таблице, где даны как A (атомные веса), так и *s* (удельные веса) и A/*s* (удельн. объемы атомов).

Общая совокупность данных представляет при этом следующее: в периодах, начинающихся с Li, Na, K, Rb, Cs и кончающихся F, Cl, Br, J, крайние члены (энергические простые тела) имеют малую плотность и большой объем, а промежуточные, постепенно изменяющиеся, бо́льшую плотность и меньший объем, то-есть с возрастанием атомного веса плотность растет и падает, опять растет и падает и т. д. Притом, с ростом плотности, уменьшается энергия, наибольшая же плотность свойственна наиболее тяжелым по весу атома и наименее энергическим простым телам.

Для того, чтобы выяснить отношение между объемами простых тел и их соединений, в той же таблице даны плотности и объемы высших солеобразных окислов большинства элементов, располагая их в том же порядке (по величине атомного веса элементов), как и простые тела. Для удобства сравнения, объемы окислов даны, считая во всех их по два атома элемента, соединенного с кислородом. Напр., плотность $Al^2O^3 = 4{,}0$; вес $Al^2O^3 = 102$; объем $Al^2O^3 = 25{,}5$. Отсюда тотчас видно, зная, что объем Al = 11, что при образовании окиси алюминия 22 его объема дают 25,5 об. окиси.

По отношению к уд. весам и объемам высших солеобразных окислов прежде всего можно и здесь заметить явную периодичность. Так, в каждом периоде, начинающемся щелочными окисями, уд. вес сперва возрастает, доходит до наибольшей величины и затем уменьшается при переходе к кислотным окислам, становясь наименьшим опять около галоидов. Но особенно важно обратить внимание на то, что объем щелочных окислов меньше объема металла, в них содержащегося, что и выражено в 10-м столбце, дающем эту разность на один атом кислорода [22]. Так, 2 атома Na или 46 его объемов дают 24 объема

---

[22] Объем кислорода (таблица, столбец 10-й) есть величина, очевидно, изменчивая и составляющая явно периодическую функцию величины атомного веса и формы окиси, а потому попытки, когда-то многочисленные, найти объем атома кислорода в объемах его соединения должно считать, по меньшей мере, напрасными. Но так как при образовании окислов происходит очевидное сжатие, если объем окисла часто меньше объема простого тела, в нем содержащегося, то надо думать, что объем кислорода в свободном состоянии около 12—15, судя по числам 11-го столбца, а потому уд. вес (стр. 124) твердого кислорода в свободном виде около 0,9.

Na^2O и около 37 об. 2NaHO, то-есть кислород и водород, распределившись в среде натрия, не только не увеличили расстояния его атомов, но сблизили их, стянули силою своего большого сродства и, очевидно, в силу сравнительно малого взаимного притяжения атомов натрия. Такие металлы, как Al и Zr, соединяясь с кислородом и образуя окислы со слабою солеобразовательною способностью, почти не изменяют своего объема, но обычные металлы и металлоиды, а особенно при образовании кислотных окислов, всегда дают при окислении приращение объема, то-есть атомы расступаются, чтобы вместить кислород. Кислород в них не сжат, как в щелочах, а потому легко сравнительно выделяется.

Так как в подобной же периодической последовательности изменяются, с переменою элементов, и объемы хлористых, металлоорганических и всяких других соответственных соединений, то становится очевидною возможность указания свойств тел, еще опытным путем не изученных, и даже элементов, еще не открытых. Идя этим путем, стало возможно на основании периодического закона предугадать многие свойства Sc, Ga и Ge, столь хорошо оправдавшиеся после их открытия [23]. Поэтому периодический закон не только обнял взаимные отношения элементов и выразил их сходство, но и придал некоторую законченность учению о формах соединений, образуемых элементами, позволил видеть правильность в изменении всяких химических и физических свойств простых и сложных тел и дал возможность предугадать свойства еще опытом не изученных простых и сложных тел, а потому подготовляет почву для построения атомной и частичной механики [24].

---

[23] Для примера возьмем In^2O^3. Она должна иметь уд. вес и уд. объем средний между Cd^2O^2 и Sn^2O^4, так как In стоит между Cd и Sn. Отсюда в 70-х годах уже видно было, что объем In^2O^3 должен быть около 38, а уд. вес около 7,2, что и оправдалось в определении Нильсона и Петерсона (7,179), сделанном в 1880 г.

[24] Так как расстояние и объемы частиц и атомов твердых и жидких тел непременно взойдут как одни из данных для решения вопросов частичной механики, которая ныне сколько-нибудь уяснилась только для газообразного состояния веществ, то изучение удельного веса твердых тел и особенно жидкостей давно уже имеет обширнейшую литературу. По отношению к твердым телам, однако, встречается большое затруднение в том отношении, что их уд. вес изменяется не только от перемены изомерного состояния (напр., SiO^2 в виде кварца 2,65, а в тридимите 2,2), но и прямо от механического сдавливания (напр., для кристаллических, отлитых и кованых металлов), даже от степени измельчения и т. п. влияний, которые нечувствительны для жидкостей.

Не вдаваясь, по краткости сочинения, в другие подробности, заметим сверх сказанного, что понятие об удельных объемах и атомных расстояниях составляло предмет довольно большого числа исследований, но до сих пор можно указать лишь на немногие обобщения, данные Дюма, Коппом и др., сведенные и дополненные мною в сочинении, указанном в 20-й выноске, и в моих статьях по этому предмету:

1) Сходные соединения, а между ними изоморфные, нередко имеют близкие объемы частиц.

2) Другие сходные по свойствам соединения представляют объемы частиц, возрастающие с весом частицы.

3) Когда при соединении происходит сжатие в парообразном состоянии, тогда и в твердом или жидком состоянии замечается, в большом числе случаев,

Глава XVII — « Бор, алюминий и сходные с ними металлы III группы »

Стр. 509—510

. . . За цинком (II груп.), имеющим атомный вес 65, в III-й группе должно ждать элемента с атомным весом около 69. Он будет в группе Al и, следовательно, даст R^2O^3, RCl^3, $R^2(SO^4)^3$, квасцы и т. п. соединения, сходные с глиноземными. Его окись должна легче восстановляться в металл, чем глинозем, подобно тому, как ZnO восстановляется легче MgO. Окись R^2O^3 должна иметь слабые, но ясно выраженные основные свойства, как у глинозема. Металл, восстановленный из соединений, должен иметь объем атома больший, чем у Zn, потому что в 5 ряде, идя от Zn к Br, объем возрастает. А так как объем Zn = = 9,2, As = 18, то для нашего металла должно ждать объема, близкого к 12. Это видно из того еще, что объем Al = 11, In = 14, а наш

сжатие, то-есть сумма объемов действующих тел больше объема происходящего или происходящих тел.

4) При разложениях происходит обратное тому, что совершается при соединениях.

5) При замещении (когда объемы в парообразном состоянии не изменяются) обыкновенно происходит ничтожное изменение объемов, то-есть сумма объемов действующих почти равна сумме объемов происходящих тел.

6) Поэтому нельзя по объему соединения судить об объеме составляющих, а по продукту замещения — можно.

7) Замена водорода H^2 натрием Na^2 и барием Ba так же, как замена SO^4 посредством Cl^2, почти не меняет объема, а чрез замену Na — K объем увеличивается, чрез замену H^2—Li^2, Cu, Mg объем уменьшается.

8) Объемы в твердом и жидком состояниях неосновательно сравнивать при так называемых соответственных температурах, то-есть таких, при которых давление паров одинаково. Сравнения объемов при обыкновенных температурах достаточно для отыскания законности в отношении объемов. (Этот вывод особенно подробно развит мною в 1856 г.).

9) Многие (Персо, Шредер, Левиг, Плейфер и Джуль, Бодримон, Эймбродт) напрасно искали кратного отношения в удельных объемах твердых и жидких тел.

10) Справедливость сказанного в предыдущем видна особенно ясно в сличении объема полимерных тел. Объемы их частиц в парах равны, а в твердом и жидком состояниях весьма различны, что видно из близости удельных весов полимерных тел. Но обыкновенно сложнейший полимер плотнее простейшего.

11) Мы уже знаем, что окиси легких металлов имеют меньший объем, чем металлы, водная же окись Mg уже значительно больший, чем и объясняется постоянство первых и непрочность второй. В доказательство этого можно привести то, что барий имеет объем (36) больший, чем прочная водная окись (уд. вес 4,5, объем 30) его, как и для настоящих щелочей. Объемы солей магния и кальция более объема металла, за исключением одного фтористого кальция. Для тяжелых металлов объем соединения всегда более объема металла; мало того, для таких соединений, как AgJ (d = 5,7) и HgJ^2 (d = 6,2, объемы соединений 41 и 73), объем соединения больше суммы объемов составных начал. Так, сумма объемов Ag + J = = 36, а объем AgJ = 41. Это выдается особенно резко при сравнении суммы объемов K + J = 71 с объемом KJ, который равен 54, потому что плотность=3,06.

12) При таких родах соединения твердых и жидких тел между собою, каковы растворы, сплавы, изоморфные смешения и тому подобные слабые химические соединения, сумма объемов действующих тел постоянно очень близка к объему происходящего вещества, но здесь объем то немного больше, то немного меньше начального, мера же сжатия при образовании соединений, говоря вообще, зависит от величины силы сродства, действующего между соединяющимися веществами.

металл в III-й группе помещается между Al и In. Если объем = 11,5, то при атомном весе около 69 плотность будет близка к 5,9. Большая летучесть Zn, чем Mg, дает право думать, что искомый металл будет летучее Al, а потому можно было надеяться открыть его путем спектральных исследований и т. д.

Такие свойства указаны были мною для аналога алюминия в 1871 году, и я предварительно назвал его (см. гл. 15) **экаалюминием**. В 1875 году Лекок де Буабодран, много работавший над спектральными исследованиями, в пиринейской цинковой обманке (из Пьеррфита) нашел новый металл. Он узнал его особенность и отличие от цинка, кадмия, индия и др. спутников цинка при помощи спектроскопических исследований и получил в отдельности только несколько долей сантиграмма. Указаны были только немногие реакции, напр., что углебаритовая соль осаждает новую окись из солей (глинозем, как известно, также осаждается). Открытый металл Лекок де Буабодран назвал **галлием**. Так как от экаалюминия и должно было ждать таких же свойств, какие наблюдены над галлием, то я это тогда же указал в записках Парижской академии наук. Все дальнейшие наблюдения Лекок де Буабодрана подтвердили тождество свойств галлия с указанными свойствами экаалюминия. Началом служило то, что тотчас вслед за тем были получены аммиачно-галлиевые квасцы, а наиболее веским доказательством послужило то обстоятельство, что плотность галлия сперва была найдена (4,7) иная, чем вышеуказанная, а потом, когда металл был тщательно очищен от натрия (служившего сперва восстановителем), она оказалась как-раз такою (5,9), какую должно было ждать для аналога алюминия — экаалюминия или галлия. Всего же важнее было то, что эквивалент (23,3) и атомный вес (69,8), установленный теплоемкостью (0,08), оказались по опыту такими, каких надо было ждать. Этим подтвердилась общность и применимость периодической системы элементов. Должно заметить, что до нее не имелось никаких способов не только предузнавать свойства, но даже и предсказывать существование неоткрытых элементов [39].

Глава XVIII — «Кремний и другие элементы IV группы»

Стр. 537—538

. . . Ближайшими аналогами кремния, по периодическому закону, должны быть элементы нечетных рядов, потому что и Si, как Na,

[39] Спектр галлия характеризуется блестящею фиолетовою линиею, имеющею длину волны = 417 миллионных долей миллиметра. Металл выделяется из раствора, содержащего смесь многих металлов, находящихся в обманке, на основании того, что осаждается угленатровою солью в первых порциях, дает сернокислую соль, легко при кипячении разлагающуюся в основную соль, мало растворимую в воде; и затем на основании того, что из растворов выделяется гальваническим током в виде металла. Плавится при + 30°, и расплавленный долго остается жидким. Трудно окисляется, с HCl и KHO выделяет водород, легко дает, как слабое основание (как глинозем и окись индия), основные соли, гидрат растворим в растворе едкого кали и немного (как и глинозем) в едком аммиаке.

Mg, Al, находится в нечетном ряде [28]. Непосредственно за кремнием следует тот экасилиций или **германий** Ge = 72, которого свойства можно было предугадать (стр. 465) по периодическому закону ранее того (1871), как проф. К. Винклер (1886) во Фрейберге (Саксония) открыл этот элемент в особой серебряной руде, названной *аргиродитом* [29] Ag^6GeS^5. Легко восстановляемый (водородом и углем) при накаливании окиси и выделяемый из растворов цинком, металлический германий оказался серовато-белым, легко кристаллизующимся (в октаэдрах), хрупким, плавящимся (под слоем расплавленной буры) около 900°, уд. веса 5,469, легко окисляемым, вес его объема 72,3, теплоемкость 0,076 [30], как и следовало ждать для этого элемента по периодическому закону. Соответственно ему, **двуокись германия** GeO^2 есть белый порошок, обладающий уд. весом 4,703; вода, особенно кипящая, растворяет эту двуокись (на 1 ч. GeO^2 247 ч. воды при 20°, 95 ч. при 100°), приобретая явно кислую реакцию. Со щелочами она дает растворимые соли, в кислотах же малорастворима [31]. В струе хлора металл дает **хлористый германий** $GeCl^4$, кипящий при 86°, уд. вес (18°) = 1,887, вода его разлагает, образуя окись. Все эти свойства [32] германия, показывая его аналогию с кремнием и оловом, составляют прекраснейшее доказательство справедливости периодического закона [33].

---

[28] Только периодическим законом сближены между собою такие элементы, как Si, Sn и Pb в одну общую группу, хотя четырехатомность Sn и Pb была известна гораздо ранее. Обыкновенно кремний относили к металлоидам, а олово и свинец к металлам.

[29] Сперва (февраль 1886 г.) недостаток материала, отсутствие спектра в пламени горелки и растворимость многих соединений германия затрудняли исследования Винклера, который, анализируя аргиродит обычным способом, получал постоянную потерю 7% и тем был наведен на разыскание нового элемента. Присутствие As и Sb в сопровождающих минералах также затрудняло отделение нового металла. После сплавления с S и Na^2CO^3 аргиродит дает раствор сернистого металла, осаждающий при *избытке* HCl сернистый германий, растворимый в NH^3 и тогда от HCl осаждающийся в виде *белого* осадка, растворяющегося (или разлагающегося) водою. Состав аргиродита $(Ag^2S)^3GeS^2$, он содержит по анализу 6,9% Ge, формула требует 8,2%, разность объясняется присутствием Fe, Zn, Hg. При накаливании в струе воздуха образуется SO^2 и налет GeS^2. Сернистый германий после окисления азотной кислотой, высушивания и прокаливания оставляет окись GeO^2, которая при накаливании в струе водорода дает металл.

[30] G. Kobb определил спектр германия в электрич. искрах, когда металл служил одним из электродов для сильной румкорфовой спирали. Длины волн наиболее резких линий: **602**, **583**, 518, 513, 481, 474.

[31] При накаливании Ge или GeS^2 в струе HCl получается летучая жидкость, кипящая при 72°, которую Винклер считает за $GeCl^2$ или $GeHCl^3$. Водою она разлагается, образуя белое вещество, которое, быть может, отвечает гидрату закиси GeO и действует в солянокислом растворе, как сильное восстановляющее средство.

[32] Даже то, что при известных условиях германий дает синее, ультрамарину подобное окрашивание, как показал Винклер и как можно было ждать на основании аналогии германия с кремнием.

[33] Профессор Винклер выразил это (Jour. f. prakt. Chemie 1886, Bd. 34, 182 и 183) следующими словами:

«... es kann keinem Zweifel mehr unterliegen, dass neue Element nichts Anderes, als das vor fünfzehn Jahren von Mendelejeff prognosticierte Ekasilicium ist».

«Denn einen schlagenderen Beweis für die Richtigkeit der Lehre von der Periodicität der Elemente, als den, welchen die Verkörperung des bisher hypothetischen

Атомный вес германия на 44 более атомного веса кремния, как Br более Cl, а следующий аналог — **олово** (Sn = 118) на 46 более Ge, т. е. почти как J более Br.

Глава XXII — «Железо, кобальт и никкель»

Стр. 696—697

. . . Если хлор и натрий суть представители самобытных групп элементов, то в этом значении нельзя отказать и железу. Только его ближайшие аналоги обладают, кроме сходства в характере, еще и близостью физических свойств и атомных весов. Железо занимает между своими ближайшими аналогами среднее положение как по свойствам и способности давать известные соляные окислы, так и по атомному весу. С одной стороны, к железу (56) примыкают кобальт (58) и никкель (59) — металлы более основного характера, прочных кислот и высших степеней окисления не образующие, составляющие переход к меди (63) и цинку (65). С другой стороны, к железу близки марганец (55) и хром (52), дающие и основные, и кислотные окислы, составляющие переход к металлам, обладающим кислотными свойствами. При близком весе атома Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu имеют и близкие удельные веса, так что и объемы их атомов и частиц их аналогических соединений близки между собою (см. таблицу при гл. 15-й). Кроме того, сходство называемых элементов видно в следующем:

Они дают закиси RO, основания довольно энергические, изоморфные с магнезиею, напр., соль RSO^47H^2O, сходную с $MgSO^47H^2O$ и $FeSO^47H^2O$, или сходные сернокислые соли с меньшим содержанием воды; все дают двойные (с сернощелочными солями) соли, кристаллизующиеся с $6H^2O$, способны давать двойные аммиачные соли и т. д.

Водные закиси Ni и Co довольно постоянны, трудно окисляемы (для Ni труднее, чем для Co, переход к Cu), для Mn и особенно для Cr они окисляемы легче, чем для Fe и переходят в высшие окислы.

Они образуют также окиси вида R^2O^3, притом для Ni, Co и Mn эта окись очень непостоянна и легче раскисляется, чем Fe^2O^3, а для Cr она очень постоянна и составляет обыкновеннейший вид солей. Она изоморфна с окисью железа, дает квасцы, есть слабое основание и т. д.

Co щелочью и кислородом Cr и Mn легче окисляются, чем железо, образуя соль, сходную с железно-калиевою солью, а Co и Ni окисляются с трудом, кислоты их неизвестны с достоверностью и, вероятно, будут еще менее прочны.

Если образуются соединения R^2Cl^6, — они летучи, как Fe^2Cl^6. Синеродистые соединения, особенно для Mn и Co, весьма близки к соответственным железистосинеродистым соединениям.

«Ekasiliciums» in sich schliesst, kann es kaum gehen, und er bildet in Wahrheit mehr, als die blosse Bestätigung einer kühn aufgestellten Theorie, er bedeutet eine eminente Erweiterung der chemischen Gesichtfeldes, einen mächtigen Schritt in's Reich der Erkenntniss».

Окислы Ni и Co легче раскисляются в металл, чем Fe, а Mn и Cr труднее, и для них самые металлы получаются с трудом в чистом виде, способны образовать род чугуна.

Получаемые металлы серого, железного цвета, весьма трудноплавки, но Ni и Co все же плавятся в горнах, легкоплавче железа, тогда как хром труднее плавится, чем платина (Девилль).

Металлы эти разлагают при накализании воду, при этом тем труднее, чем выше атомный вес, образуя переход к Cu, которая уже воды не разлагает.

Соединения всех этих металлов окрашены в различные, иногда, особенно же высшие степени окисления, в яркие цвета.

Металлы железного ряда и в природе часто встречаются вместе. Повсюду почти марганец сопровождает железо, а железо составляет примесь марганцовых руд. Хром находится преимущественно в виде хромистого железняка, т. е. особого рода магнитной окиси, где Fe^2O^3 заменено Cr^2O^3. Никкель и кобальт столь же неразлучные спутники, как железо и марганец.

Сходство их простирается даже до столь отдаленных свойств, каковы магнитные. В ряду этих металлов находятся наиболее магнитные: железо, Co и Ni; даже для хромовых соединений известна магнитная окись, какой не знают в других рядах. Никкель в крепкой азотной кислоте легко становится пассивным. Водород поглощается им подобно тому, как железом.

Глава XXIV — «Медь, серебро и золото»

Стр. 752. Примечание [28]

По периодическому закону и аналогиям с Fe, Co, Ni, Cu, Zn следовало ждать, что в ряде Os, Ir, Pt, Au, Hg атомные веса будут возрастать, а к тому времени (1869), когда явился периодический закон, числа Берцелиуса, Г. Розе и др. давали следующие величины атомных весов: Os = 200; Ir = 197; Pt = 198; Au=196; Hg = 200. Оправдание ожиданий периодического закона доставлено, во-первых, новыми определениями (Seubert, Ditmar and M. 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 Krüss, Thorpe and Laurie стало несомненным, что его атомный вес более, чем платины, а именно, близок к 197.

«Два лондонских чтения». Добавление к Основам Химии. С.-Петербург 1889 г.

XXVI

ВЫПИСКА ИЗ КНИГИ «ДВА ЛОНДОНСКИХ ЧТЕНИЯ»

Стр. 3 — 10

Вступление

В ноябре 1888 года я получил из Лондона письмо с лестным предложением прочесть в Королевском Институте лекцию в одну из пятниц летнего сезона (май и июнь), наступавшего 1889 года. Предмет чтения предоставлялся моему выбору. Мне предложили написать лекцию по-русски, зная что все мои научные труды являются всегда на русском языке и что иностранные языки стеснили бы мое изложение. Перевести на английский брался известный английский ученый и заводчик, Василий Иванович Андерсон, председатель механической секции Британской ассоциации, родившийся и учившийся в Петербурге, а потому знающий оба языка в совершенстве. Прочитать за меня лекцию, в моем присутствии, как это водится в Англии, взялся известный профессор химии Кембриджского университета Дьюар (J. Dewar), заместивший в Королевском институте заболевшего Тиндаля в том положении (Fullerian Professor in the Royal Institution), которое прославлено именами Деви и Фарадея. Письмо от института подписано сэром Фридрихом Брамвелем, президентом Британской ассоциации на 1888 г. (в Bath) и почетным секретарем Королевского Института.

Принимая предложение, вообще редкое и исключительное, а для русского ученого, если не ошибаюсь, даже первое, я имел в виду три соображения. Во-первых, мне хотелось ответить чем и как могу на братский призыв, идущий от могущественной нации, во всех отраслях умения бесспорно передовой, хранящей и развивающей начала естественной философии, завещанные Ньютоном и Дальтоном. Если от меня, русского, пожелали услышать научное чтение, значит желают прямого сближения на том поприще, которое, увы осталось почти одно действительно общенародным и следующим завету всеобщего, миро-

вого мирного развития. По личным же моим убеждениям всякие виды сближения между англичанами и русскими должны содействовать всемирному прогрессу, потому что оба народа сложились сильно, один на суше, другой на море, и им нечего делить. Религиозность и семейственность, внутренняя свобода и монархичность, колонизаторские и торговые способности, даже направление науки и художества— при всем различии оттенков, столь сходны в обеих нациях, что дают повод думать о скором времени, когда оба народа додумаются сблизиться больше, чем это видно за последние года, когда употреблялось много усилий для их разъединения. Нельзя отречься от симпатий, а они меня, вот уже несколько лет, сознательно влекут к Англии, и я принял английское предложение к сердцу в той уверенности, что хотя с малого, но пора идти к предстоящему. Там наука в силе и почете, каких у нас еще долго ждать, и пусть же в этой, у нас еще столь скромной, но мирной и всемирной области начинается с малого то, что будет благодетельно, по моему крайнему разумению, для всего света.

Но преследуя скромные научные цели, а не политические, в которых преобладают задачи минутных сплетений, я видел более осязательную пользу в сближении сравнительно молодых русских научных сил с маститыми представителями естественной философии, преследующей вечные задачи истины. Изучая доступное, временное и ограниченное, естественная философия с успехом дерзает на прямую деятельную общую пользу — вместо одного созерцания, внушает веру в правду и истину — на место классического сомнения и отчаяния и неизбежно приводит к признанию вечного и бесконечного, составляющего истинный предмет познания. Считая Англию отечеством такой науки, я вижу только пользу от общения с ее деятелями.

Третьим обстоятельством, побуждавшим меня с радостью принять приглашение, служило положение химических воззрений. Современная научная литература показывает, что во Франции преобладает во многих отношениях одностороннее, преимущественно термохимическое, направление, о структуре же химических частиц, т. е. о передовом вопросе нашей науки, почти никто не хочет знать, следуя преданиям славной эпохи Дюма и Лорана. В Германии, дающей ныне наибольший вклад в химическую литературу, напротив того, преобладают детальные исследования, касающиеся чаще всего передовых структурных вопросов, и хотя многие ученые в соседней нам стране не чужды новаторских наклонностей, но в целом здесь преобладает подчинение таким ходячим понятиям, которые не признаются массой ученых, вследствие несостоятельности исходных точек структурного учения. Поэтому там и тут избегают теоретических основ, разрабатывают в определенные стороны лишь одни подробности, держатся за случайные, если можно так выразиться, начала. Как во Франции отрицают структурные учения, так в Германии обегают термохимические. Ни там, ни здесь не видно ни желания найти исход для философской мысли, ни попыток согласить имеющийся громадный запас данных с основными требованиями естественной философии. Английские химики, с Вильямсоном, Франкландом и Роско во главе, не придерживаясь

односторонних убеждений времени и разрабатывая наиболее свободно всякие химические вопросы, в сущности ждут, ищут таких дальнейших новых, верных и общих начал, которые были бы пригодны для реального постижения и обладания природою химических изменений вещества, держась крепко лишь за те прочные основы нашей науки, которые несомненно укреплены опытом. Читая французские или немецкие химические исследования последнего времени, всегда слышишь какой-то уже знакомый голос, и свежую мысль, новый оборот чаще всего встречаешь у английских исследователей, чутких при этом ко всему свободному и самостоятельному. В нашей, русской, химической литературе, начавшейся еще так недавно, можно найти отклик на все разнообразие существующих представлений, но уже часто встречается направление, свойственное английским химикам, хотя мы учились больше от французов и немцев. Мои личные воззрения в химических вопросах наиболее склоняются в ту сторону, в которой находятся английские, если можно разбирать в научных предметах народные оттенки. Поэтому я с величайшей охотою принялся за составление чтения для лондонского Королевского Института, зная, что между слушателями встречу наименее предубежденности и наиболее той научной свободы, которая необходима для того, чтобы принять возможность примирения структурных разногласий — на основании одного из бессмертных начал Ньютоновых Principia.

Этими соображениями я руководился, составляя то чтение в Королевском Институте, которое помещено вслед за этим вступлением. Прежде чем говорить о другом моем лондонском чтении, считаю необходимым сказать несколько слов о самом Королевском Институте, потому что, зная многое об ученых учреждениях Германии и Франции, мы, русские, к сожалению, мало знакомы с английскими, а они, как и многое в этой стране, развились самобытно, отличаются исторической прочностью, служат образцом для иных народов и, повидимому, во многом могли бы послужить примером для наших, еще не установившихся, ученых общений.

Знаменитый основатель современного учения о теплоте и первый исследователь (1797 г.) давления пороховых газов гр. Румфорд оставил по себе добрую славу, собрав кружок людей, основавших общество для содействия распространению научных знаний, а особенно для чтения публичных лекций по разным наукам. Титул «Королевского» дан Институту за общеполезность этого учреждения, но оно и поныне совершенно частное, живущее вкладами членов. Это они дали возможность приобрести и устроить собственный дом — прекрасный и обширный — в самом центре Лондона. Один из сочленов оставил большие средства для содержания на проценты постоянного профессора. Тиндаль, а ныне Дьюар пользуются учрежденною кафедрою. В Кембридже и во всех других английских университетах много таких профессур, носящих имена жертвователей. Так Ньютон, писавши свое бессмертное творение (Philosophiae naturalis Principia Mathematica, 1687), был «Луказианским профессором» в Кембридже. Такое английское обыкновение и ныне продолжается. Это оно родило знаме-

нитых американских миллионеров, жертвующих для славы своего отечества как на целые университеты, так и на отдельные ученые учреждения и на исследования отдельных лиц. Особенную славу и знаменитость получил Королевский Институт благодаря тому, что в его аудитории и лаборатории действовали сперва Гумфри Деви, а потом Фарадей, всемирное имя которых связано с этим Институтом. В нем и теперь хранятся приборы, служившие им для исследований и демонстраций. У нас наиболее известны блестящие лекции Тиндаля, переведенные на русский в эпоху 60-х и 70-х годов, когда и у нас существовал некоторый порыв в сторону науки о природе и силах, в ней действующих. В Англии это не мода, а потребность. Там умеют сочетать перемены в общественном строе с неизменностью стремления всякими добрыми путями достигать до истины и не останавливаться пред жертвами, для ее завоевания необходимыми. В Институте ведутся как систематические курсы по всяким отраслям знаний, так и отдельные чтения по вопросам всяких наук и искусств. Эти чтения особенно развиты в бойкое время летнего «сизона». Для них-то и приглашают иногда иностранных ученых. Такие чтения собирают, кроме обычных слушателей, стремящихся познакомиться с наукой из общедоступных лекций, еще и специалистов, желающих узнать изложение научных вопросов в том виде, в каком они являются на таких чтениях. В общедоступном изложении специальные текущие вопросы науки, рассказанные авторами, приобретают не только цельность, дающую возможность оценки основной мысли, но и особый колорит, показывающий многие стороны научных предметов, ускользающие от внимания, а иногда и от изложения в специальных мемуарах, чтение которых часто заставляет много поработать над разысканием основной нити исследования, при популяризации, всегда выступающей особенно ярко. Поэтому первоклаcснейшие ученые пользовались и продолжают пользоваться случаем сообщить свои мысли в Королевском Институте, занимающем с достоинством свое оригинальное место между академиями, университетами и специальными учеными обществами. На «континенте» нет еще таких институтов, но в Англии и Америке явилось уже много сколков, нередко с своеобразными особенностями.

Когда я ответил благодарностью и готовностью на сделанное предложение, тогда ко мне пришло другое, еще более исключительное и неожиданное: британское Химическое Общество предложило мне прочесть в июне «Фарадеевское чтение» (Faraday Lecture), и мне было заявлено желание, чтобы предметом чтения был периодический закон химических элементов. Лондонское Химическое Общество (Chemical Society), основанное в 1841 г., было первым специально химическим ученым обществом, как «Британская ассоциация для споспешествования наукам» — образовала первые съезды естествоиспытателей, и это Общество по своей деятельности остается и поныне первым. Французское, немецкое и русское химические общества возникли десятками лет позднее и во всех отношениях ставят английское образцом. После смерти Фарадея, в память его великого имени, английское химическое общество приглашает по временам иностранных ученых

в особом собрании, для того назначаемом, прочесть «Faraday Lecture». Дюма и Вюрц между французами, Канницаро (1872) из Рима и Гельмгольц (1881) из Берлина были такими лекторами. Чтения эти происходят лишь раз чрез несколько лет, и призыв быть между чтецами «Faraday Lecture» глубочайшим образом затронул меня не ради личного, а ради русского имени, которому выпала доля международной научной почести. Хотя мои весенние дела требовали усиленного труда, но я считал себя не в праве отклонить приглашение и составил то чтение о периодическом законе, которое помещено в этой брошюре. Перевод его и прочтение мне были обещаны, как и для первого чтения.

Воздержусь от описания того, что встретил в Лондоне, потому что не сумею передать теплого чувства, невольно возбужденного великою внимательностью кружка лиц, в котором мне с женою пришлось быть. Скажу только, что чтение в Королевском Институте происходило вечером 19 (31-го) мая. Председательствовал сэр Фридрих Абель, знаменитый своими точнейшими исследованиями взрывчатых веществ. По обычаю, давно заведенному, справа от председателя посадили мою жену, а я сидел рядом с профессором Дьюаром, читавшим за меня и производившим опыты. Между публикой, где было много дам и несколько русских, были такие лица, как доктор Рёссель, председатель химичекого общества, д-р Монд, председатель химико-технического общества, сэр Фридрих Брамвель, председатель британской ассоциации, профессора Франкланд, Гладстон, Крукс, Торпе, Армстронг, Ньюландс и др. ученые. По окончании чтения сэр Фридрих Абель обратился с красноречивым приветствием, на которое, согласно заранее выраженному желанию слышать русское слово, я кратко отвечал по-русски. Слова эти переведены были затем В. И. Андерсоном. Общее внимание и сочувствие выражались так просто и так симпатично, что у меня навсегда останется от этого вечера теплое и радостное воспоминание. Я не сумел тогда выразить публично мою особую признательность В. И. Андерсону и проф. Дьюару, потому, конечно, что при всей моей привычке к публичной деятельности, все же, попав в непривычную и столь блестящую обстановку, я не мог сосредоточить мыслей. Спешу исправить свою ошибку хоть теперь. Большой труд перевода и столь прекрасного изложения, какое я услышал при чтении, В. И. Андерсон и проф. Дьюар предприняли и выполнили с такой любовью, что дай бог всякому другому видеть свое произведение в таких добрых руках.

Чтение в Институте происходило в пятницу. Субботу мы с женою провели в окрестности Лондона у В. И. Андерсона, воскресенье в семействе г. Монда, где вместе с профессорами Франклaндом, Браунером (из Праги) и Назини (из Рима) восхищались вновь изобретенною газовою гальваническою батареею г. Монда. В понедельник после того, как проф. Браунер и я успели осмотерть множество научно интересного у проф. Рамзая в лаборатории University College и у Крукса в его богатой частной лаборатории, где исследуются теперь редкие металлы (особенно дидимиевые и иттриевые), вернувшись в гостиницу, я получил столь тревожную телеграмму о болезни младшего

сына, что на другой день рано утром мы выехали обратно в Россию, куда звала крайняя тревога. Это было во вторник 4 июня нового стиля (23 мая), в тот самый день, когда должно было вечером происходить мое фарадеевское чтение. Таким образом я не мог присутствовать на нем. В. И. Андерсон, неразлучно бывший с нами до конца, отчасти успокоил меня в том отношении, что мое отсутствие не остановит чтения, тем более, что при моем малом знакомстве с английским языком — когда бы я остался — все же читал бы кто-нибудь другой, и притом Василий Иванович взялся передать собранию тревогу жены и мою, призывавшую нас домой, и мое огорчение в некотором расстройстве, причиняемом нашим поспешным отъездом. Теперь из писем Василия Ивановича и проф. Армстронга, из протокола заседания, из подробного отчета, помещенного в журнале The Chemist and Druggist (1889, pag. 786) из и статьи проф. Торпе (Nature, № 1026) я знаю уже, что все обошлось, что читал за меня профессор доктор Армстронг, секретарь химического общества, что на стене висела периодическая таблица элементов в том виде, в каком она приложена к 15-й главе Основ химии (5 изд.), что председатель общества доктор Рёссель в начале собрания объяснил причину моего внезапного отъезда, что после чтения вотировали мне привет и сожалели о постигшем горестном событии, что проф. Франкланд говорил при этом о периодическом законе, а сэр Фридрих Абель о моей поездке в Англию, что затем президент общества вручил В. И. Андерсону для передачи мне особую — фарадеевскую — медаль и что Василий Иванович, согласно моему желанию, от моего лица благодарил Общество за оказанную в лице моем честь русским ученым. Он не забыл передать и то, что у меня не сходило с языка при отъезде: «человек предполагает, а бог располагает».

Оба лондонских Общества выслали мне на память драгоценные вазы из алюминия и золота, но и без этого глубокая моя благодарность английскому ученому миру не умрет со мной: завещаю наследовать детям и ученикам. Пусть они более умело, чем умею я, славят имена великих провозвестников истины: Ньютона и Фарадея, и подражают англичанам в силе и свободе научного труда.

12 июля 1889 г.

Стр. 34—59

Периодическая законность химических элементов

Фарадеевское чтение (Faraday Lecture) проф. Д. Менделеева в английском Химическом Обществе $\frac{\text{23 мая}}{\text{4 июня}}$ 1889 года

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 единовременно 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 даже не зрелое, 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, то-есть 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; поэтому стало ясно, что сперва надо собрать побольше проверенных фактов, чтобы иметь право извлекать из них новые выводы, могущие стать 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 года 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 п е р и о д и ч н о с т ь 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 а т о м н о с т и 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 м а л ы й атомный вес».

«5) В е л и ч и н а атомного веса определяет характер элемента, как величина частицы определяет свойства сложного тела».

«6) Должно ожидать открытия еще многих н е и з в е с т н ы х простых тел, напр., 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 Te должен быть не 128, а 123—126».

«8) Некоторые а н а л о г и и 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 н е с х о д н ы х 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, чрез 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 пред тем вовсе не было, как видим уже из того, что в 1860 году собирался съезд химиков всех стран в Карлсруэ именно для того, чтобы достичь какого-либо соглашения в отношении, 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 Канницаро. 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 Канницаро 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:

K = 39	Rb = 85	Cs = 133
Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137

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

K = 39	Rb = 85	Cs = 133
Ca = 20	Sr = 43,5	Ba = 68,5

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

Во-вторых, что 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:

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

и выставляет отношения, иногда поразительные, напр., для:

F = 19		
Cl = 35,5	= 19	+ 16,5
Br = 80	= 19	+ 2.16,5 + 28
J = 127	= 2·19	+ 2.16,5 + 2.28

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 «Es ist wohl kaum anzunehmen, dass alle im Vorhergehenden hervorgehobenen Beziehungen zwischen den Atomgewichten (oder Aequivalenten) in chemischen Verhältnissen einander ähnlichen Elemente bloss zufällig sind. Die Auffindung der in diesen Zahlen durchblickenden g e s e t z l i c h e n Beziehungen müssen wir jedoch der Zukunft überlassen». [1] 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 была чужда общему сознанию, что ни «vis tellurique» D e C h a n c o u r t o i s, ни «Law

[1] «Вышевыставленные отношения между атомными весами (или эквивалентами) химически сходственных элементов, конечно, едва ли могут быть приписаны случайности. Но ныне мы должны предоставить будущему отыскивание з а к о н н о с т и, проглядывающей между указанными числами».

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 Ленссена, 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 внимание, 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.

7-ая «октава» Newlands: 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 10 элементов, и когда Ba и V так же ставились на одно место, как Co и Ni или Rh и Ru. [1] Плод однако зрел, и я вижу ныне ясно, что Штреккер, де Шанкуртоа и Ньюландс стояли впереди всех на дороге к периодическому закону, и им не доставало только решимости поставить дело на подобающую ему высоту, с которой видны рефлексы 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 им разносторонние связи между собою и с другими элементами. Особенно важное значение имели исследования Мариньяка над ниобием и сэра Генри Роско над ванадием. Поразительная степень сходства, 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 сближений и проверенных сведений, существовавших к концу 60-х годов, она есть их свод в одно более или менее систематическое, цельное выражение. В чем же причина 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 отпечаток? 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

---

[1] Судя по книге: I. A. R. Newlands «On the discovery of the Periodic Law» (1884, London), pag. 14: On the Law of Octaves (from the «Chemical News» Vol. XII, pag. 83, Aug. 18, 1865).

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 уклонениях 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 расчленить, 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 новость 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, то хотя греческое слово атом в латинском переводе значит именно — и н д и в и д у у м, но обычай 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 восстановляя ординаты, пропорциональные синусам или другим три-

гонометрическим функциям, получают периодические кривые гармонического характера. И на первый раз кажется, что с возрастанием атомного веса функции свойств элементов изменяются 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 к о н е ч н о е число. В примере это, надеюсь, станет очевидным. Атомные веса:

Ag = 108; Cd = 112; In = 113; Sn = 118; Sb = 120; Te = 125; 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:

Ag^2O Cd^2O^2 In^2O^3 Sn^2O^4 Sb^2O^5 Te^2O^6 J^2O^7.

Но соединять вершины ординат, выражающих одно из таких свойств, сплошною 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, геометрами 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. Гугтона, прилагавшиеся для выражения периодического закона, не могут выразить, по существу дела, периодов химических элементов. И если геометрический анализ коснется этого предмета, он должен будет приобресть 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 эле-

ментов кажутся достойными внимания, хотя обе нельзя считать ни законченными, ни обещающими окончательно выяснить задачу периодического закона. Попытка Милльса (E. I. Mills, 1886) даже и не стремится к этому. Автор считает, что все атомные веса элементов выражаются показательною функциею:

$$15(n - 0{,}9375^t),$$

где n и t изменяются как целые числа, напр., для кислорода $n = 2$, $t = 1$, откуда атомный его вес = 15,94; для Cl, Br и J величина $n = 3$, 6 и 9, а значение $t = 7$, 6 и 9; для K, Rb и Cs величины $n = 3$, 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:

$$A(2 - 0{,}00535\ An),$$

где A есть вес атома и где $n = 8$ для Li и Na, для K = 4, для Rb = 3, для Cs = 2. Если бы n оставалось при возрастании A равным 8, то при A = 46 $^2/_3$ объем бы вышел = 0, а при A = 23$^1/_3$ достигался бы наибольший объем. Близость числа 46$^2/_3$ к той разности, которая встречается между атомными весами аналогов (напр. Cs — Rb, J — Br и т. п.), близость числа 23$^1/_3$ 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 узами с Дальтоновым учением о кратном или атомном составе тел, периодический закон открыл в естественной философии новую область для мышления. Канту казалось, что в мире есть «два предмета, постоянно вызывающих 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 не мыслимо само звездное небо и так как в атомах единовременно 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 в 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 не малую службу, побуждая делать точные наблюдения и опыты, легшие в основу того запаса данных, который вызвал Шеле, Лавуазье, Пристлея и Кавендиша. Временно уснув, та же мысль о первичной материи пробудилась вновь под влиянием попытки оправдать или опровергнуть мысль Праута (Prout) о кратности величины атомных весов всех элементов. И опять индуктивный или экспериментальный метод изучения природы извлек прямую пользу из идеи пифагорейцев, потому что в результате получились величины атомных весов элементов с точностью, до тех пор не существовавшею. Опытной проверки идея и на сей раз не выдержала. Но предрассудок не сломлен 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 [1] 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 фраунгоферовых 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 неизвестные для наших опытов состояния 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, [2]

[1] Т. е. в веществе, длина волны спектра которого = 0,0005875 миллим.
[2] Жур. Русск. Физ.-Химического Общ. 1885, 147.

на основании относительного движения различных слоев солнечной атмосферы и цельнеровых законов относительной яркости различных 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 периодическою законностью, что столь знаменитый Бертело в своей интересной книге «Les origines de l'Alchimie» (par M. Berthelot, 1885, pag. 313) прямо перемешал [1] основную мысль периодической законности с мыслью Праута, алхимиков и Демокрита — об едином первичном веществе. Так как периодический закон, опираясь на твердую и здоровую почву опытных исследований, создался 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 из опыта — она ведет свое начало от научно-философского стремления к отысканию единства в представляющемся всюду многообразии наблюдаемых предметов. 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 произвести индивидуальность и видимое множество, всюду проявляющиеся. Давно сказано: дайте точку опоры — и землю легко сдвинуть. Так должно сказать: дайте что-либо индивидуализированное — станет легко понять возможность видимого многообразия. Иначе — единое как же даст множество? Естествознание нашло, после великого труда исследований, индивидуальность химических элемен-

[1] *Так напр. (l. c. 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.*

тов, 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 — характеризуется другим способом: в нем везде видны — при связующем общем — свои скачки, разрывы сплошности, точки, исчезающие от анализа бесконечно малых, отсутствие промежутков. 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 ограниченно охватывающим, всесильным — 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 году. Мысль г. Пелопидаса станет ясною, если напишем, напр., ряд углеводородных радикалов, содержащих 6 атомов углерода:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C^6H^{13},	C^6H^{12},	C^6H^{11},	C^6H^{10}	C^6H^9,	C^6H^8,	C^6H^7,	C^6H^6

Первый радикал, как элементы I группы, соединяется с Cl, OH и т. п., образуя производные предельного гексилового спирта $C^6H^{13}(OH)$; с потерею водорода растет способность соединения, напр. 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, напр., C^6H^8 из VI группы, как сера, дает двуосновную кислоту $C^6H^8O^2(OH)^2$, гомологическую щавелевой. Паралеллизм идет далее, потому что C^6H^5 есть опять одноатомный остаток — бензола и с него начинается новый ряд ароматических производных, столь аналогических 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 1-й группы, чрез потерю водорода, в VII группе доходим до CN или до синерода, столь давно уподоблен-

ного 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 [1] 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 ныне отнесена к числу утопических. Против утопий могут бороться только свобода мнений, опыт и новые утопии. В республике научных доктрин свобода мнений обеспечена, это она дает мне возможность говорить против столь широко разлитого учения об единой материи простых тел. А опытов и 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 утописта, 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 быть может проще легкого, атомы ртути быть может проще 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. Пелопидас, убавляя свой вес потерею водорода, изменяются периодически точно так же, как простые элементы при возрастании веса их атомов.

Французская пословица «la critique est aisée, l'art est difficile» по отношению к утопиям всякого рода очевидно должна быть изменена, потому что составлять их много легче, чем критиковать. Возник-

[1] Примечательно, что год рождения (1743) Лавуазье, как творца понятий 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.

нув 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 такой 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; немудрено, что, не зная ничего ни о причинах тяготения и масс, ни о природе элементов, мы не понимаем причины периодического закона. Лишь накопляя испытанные законы, то-есть служа добыче истины, мы можем надеяться мало-по-малу приподнять завесу, скрывающую от нас причины тайн природы, то-есть 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 этого 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 г а л л и й, отвечающий экаалюминию периодической системы, Нильсоном — с к а н д и й, равный экабору, Винклером — г е р м а н и й, ответивший 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 БританскимХимическим 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. [1]

Позволю себе перечислить затем некоторые другие предметы, которые химия увидала при помощи нового своего инструмента и каких не могла видеть без периодической законности. Ограничусь при этом только простыми телами и высшими их 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, то-есть в этой области приходилось итти 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 иттрия, т. е. формула его окиси Y^2O^3, вместо прежней YO, также указанная (1870 г.) 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 гадолинитовые металлы, особенно после того как Гиллебрандт определил теплоемкость лантана и дидимия и подтвердил ею ожидание, вытекавшее из периодического закона. Но здесь, особенно в области дидимия, 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 дидимий. Относительная ясность, достигнутая в этой области редких элементов для бериллия, скандия и тория, во многом соприкасается с периодическим законом. Хотя Авдеев для окиси бериллия давно

---

[1] Мне видится, напр., 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 = 106 и Bi = 208, рисуется (на месте VI—II) элемент, аналогический с теллуром, который назовем двителлуром Dt. У него виден атомный вес около 212 и способность образовать DtO^3. В свободном виде это простое тело должно быть, если в действительности существует, легкоплавким, кристаллическим, трудно летучим металлом серого цвета, уд. веса около 9,3, способным окисляться в двуокись DtO^2, обладающую слабыми кислотными и столь же слабыми основными свойствами. Эта двуокись должна при деятельном окислении образовать нестойкую высшую форму окисления DtO^3, которая своими свойствами будет напоминать PbO^2, Bi^2O^5. Водородистый двителлур, если будет только происходить, то будет еще менее прочен, чем H^2Te, но все же его существование вероятно будет отражаться не только в легкой восстановляемости двителлуристых соединений, но и в способности металла давать характерные, определенные сплавы с другими металлами.

предлагал признать магнезиальную формулу, но многое, даже теплоемкость и изоморфизм, так сильно говорило 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 магнезиальной формулы BeO или признания атомного веса Be = 9, потому что при атомном весе 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 предмете более многозначительном, чем атомность сравнительно редкого элемента; периодический закон разъяснялся в этих разноречиях, и взаимная связь элементов разных групп стала более очевидною, чем было 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. Аппелировав 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 двуатомным, а не трехатомным. [1] Я считаю эту победу взгляда Авдеева имеющею 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 4-атомным Th = 232, конечно, потому что между исследователями редких элементов в отношении к торию 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

[1] Укажу здесь еще одно доказательство в пользу двуатомности бериллия, сведение о 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 KCl = 74,5, но легче $MgCl^2$ = 95, если же хлористый бериллий представляет состав $BeCl^3$ = 120, то вес его более $CaCl^2$ = 111 и менее $MnCl^2$ = 126. Опыт показал справедливость первого способа выражения состава, потому что раствор $BeCl^2 + 200H^2O$ представляет (при 15°/4°) удельный вес 1,0138 больший, чем KCl + $200H^2O$ (удельный вес 1,0121), но меньший, чем $MgCl^2 + 200H^2O$ (удельный вес 1,0203). Таким образом в виде разреженном, чрез превращение в пар или чрез переход в раствор, одинаково оправдалась двуатомность бериллия.

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, чтоб атомный вес теллура был меньше, чем иода, для которого Стас твердо установил число около 126,5 и уже никак не более 127. Профессор 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 профессора 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, [1] числа же Берцелиуса, Г. Розе и др. давали ко времени возникновения периодического закона следующее:

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

Оправдание ожиданий периодического закона доставлено, во-первых, новыми определениями (Seubert, Dittmar and M'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 Krüss, Thorpe и Laurie, стало несомненным, что его атомный вес более, чем платины, а именно близок 197 (если O = 16).

Таким образом оказалось, что те атомные веса, изменение которых требовалось по принципу периодического закона, действительно следует изменить по проверенным опытам, то-есть, 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.

---

[1] Оно указано мною в Lieb. Ann. Supp. Bd. VIII, 1871, pag. 211.

Напомню затем, что периодический закон позволил не только увидеть последовательность изменения химических свойств, [1] 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 года 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 [2] 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 галоидных соединений и даже таких механических свойств, как коэффициент упругости, предельный груз разрыва и т. п. Общеизвестность выводов, полученных при этом, [3] и оправдание их вновь открытыми простыми телами, так как они оказались не только с химическими, но и с физическими свойствами, предугадываемыми периодической законностью, позволяет 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 приметили в отношении элементов к соединению с водородом. К одному атому элемента не присоединяется более 4-х 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, PH^3O^4. Пришлось признать типы окислов, как признали типы водородных соединений. [4] Периодический закон показал,

---

[1] Так, напр., в типическом малом периоде

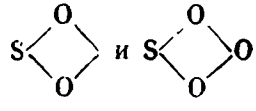
Li, Be, B, C, N, O, F

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

[2] Liebig's Annalen, Erg. Bd. VII, 1870.

[3] В спектрах простых тел можно приметить явную периодичность, потому что, во-первых, исследования Hartley, Ciamician и др. показали гомологию 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.

[4] Ранее обыкновенно предполагали, что кислород, как элемент двуатомный, может становиться в каждую группировку атомов, и конца присоединения не было видно. Было вовсе не ясно, почему двуатомная сера, образуя



например, что способность к соединению металлоидов с кислородом прямо определяется способностью их соединяться с водородом и сумма эквивалентов их обоих для всех элементов = 8, напр., к хлору, соединяющемуся с 1 атомом или эквивалентом водорода, может присоединяться не более как 7 эквивалентов кислорода, образуя Cl^2O^7, к атому серы присоединяется 2 экв. водорода и не более 6 эквив. кислорода или 3-х 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 сродств, 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. 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, напр., для малого периода, начинающегося с натрия:

$$Na^2O,\quad MgO,\quad Al^2O^3,\quad SiO^2,\quad P^2O^5,\quad SO^3,\quad Cl^2O^7$$

должны быть ясно отличены от еще более высоких 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, выставляю 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 образовать соли обычного типа и присутствие способности к соединению с другими перекисями (соответственно способности перекиси водорода соединяться с перекисью ба-

---

не образует еще дальнейших кислородных соединений, напр.:



тогда как другие элементы, напр., хлор образуют подобные цепеобразные соединения, напр., Cl—O—O—O—O—K.

рия, 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 образовать 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 к воде, п. ч.:

$$H(OH) \text{ или } H^2O \text{ соответствует } (OH)\,(OH) \text{ или } H^2O^2,$$

и точно также

$$H(HSO^4) \text{ или } H^2SO^4 \text{ отвечает } (HSO^4)\,(HSO^4) \text{ или } H^2S^2O^8.$$

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:

$$HO(SO^2OH),$$

отвечает дитионовая кислота:

$$(SO^2OH)\,(SO^2OH) \text{ или } H^2S^2O^6.$$

Точно также фосфорной кислоте: $HO(POH^2O^2)$ соответствует в этом смысле субфосфорная кислота Зальцера:

$$(POH^2O^2)\,(POH^2O^2) \text{ или } H^4P^2O^6,$$

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

$$(H^2PO^4)^2 \text{ или } H^4P^2O^8 = 2H^2O + {}^{\nabla}_{\Delta}2PO^3.$$ [1]

Сколько то до сих пор известно, высшую форму перекисей составляет перекись урана UO^4, полученная Фейрли, [2] как OsO^4 есть высшая форма окислов, образующих соли. Тот образ химического мышления,

---

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

[2] Для выяснения перекисей мне кажутся особо поучительными соединения, полученные Fairley для урана. При действии в кислом растворе перекиси водорода на окись урана UO^3 происходит перекись урана UO^44H^2O ($U = 240$); но если действовать перекисью водорода на окись урана в присутствии едкого натра, то от спирта осаждается кристаллическое соединение, содержащее $Na^4UO^84H^2O$; оно без сомнения есть соединение перекисей натрия Na^2O^2 и урана UO^4. Весьма возможно, что первая перекись UO^44H^2O содержит элементы перекиси водорода и перекиси урана U^2O^7 или даже $U(OH)^6H^2O^2$, так же как перекисная форма, открытая недавно проф. Спрингом для олова, содержит, быть может, $Sn^2O^6H^2O^2$.

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, имеющихся в нашем распоряжении на земной поверхности. Окислы явно управляются им в своих свойствах как химических, так и физических, особенно приняв во внимание случаи полимеризации, столь очевидные при сравнении CO^2 и Si^2O^{2n}. Для доказательства этого привожу удельные веса s и уд. объемы v высших окислов из двух малых периодов, представив все окислы, для удобства сравнения, в виде R^2O^n. 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
Mg^2O^2	3,6	22	— 3	Ca^2O^2	3,15	36	— 7
Al^2O^3	4,0	26	+ 1,3	Sc^2O^3	3,86	35	0
Si^2O^4	2,65	45	5,2	Ti^2O^4	4,2	38	+ 5
P^2O^5	2,39	59	6,2	V^2O^5	3,49	52	6,7
S^2O^6	1,96	82	8,7	Cr^2O^6	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 уд. вес около 4,7. Полученная Винклером эта окись германия действительно оказалась имеющею уд. 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 современной нам химии с этим законом. Как одно из недавних, но выдержавших лабораторную проверку, научных обобщений, как инструмент мысли, еще не подвергшийся до сих пор никаким видоизменениям, периодический закон ждет не только новых приложений, но и усовершенствований, подробной разработки и свежих сил. Все это наверное придет, если такое собрание людей науки, какое представляет Британское Химическое Общество, пожелало узнать столь немноголетнее прошлое периодического закона в сообщении, посвященном славному имени Фарадея.

Энциклопедический словарь том VI. Издатели Ф. А. Брокгауз и И. А. Ефрон, 1894 г. Стр. 151—161.

XXVII

ВЕЩЕСТВО

(Matière, Substance, Materie, Stoff, Matter)

Противополагается по смыслу: духу, силе, форме, явлению и пустоте. Такое отрицательное определение, происходящее из древности, не может служить основанием для каких-либо научных сведений о веществе. Наука же стремится достичь понятий, которые, хотя и заключают известные допущения, но могут подвергаться опытной проверке, направляя пытливость в сторону неизвестного, сокрытого и недоступного, во что и нельзя иначе проникнуть, как при помощи попыток гипотетического свойства. Две [1] гипотезы с древних времен существуют в отношении к определению природы вещества: динамическая и атомистическая (см. Атомы). Первая определяет вещество как встречу сил или как результат их взаимодействия, т. е. придает

[1] Третья гипотеза (Анаксагора и др.) — однородно сплошного и легко от разных причин разрываемого (для объяснения проницаемости или скважности) и сжимаемого (для объяснения изменения объемов от тепла, давления и др. причин) вещества — живет рядом с двумя названными, но на ней я не останавливаюсь по той причине, что она ни разу не выступала смело для объяснения химических явлений, хотя при рассмотрении механических и физических явлений может прилагаться. Лично я полагаю, что кроме успехов химических знаний о неизменности элементов, главную причину неудовлетворительности представления о сплошном строении вещества доставляют астрономические сведения, потому что вселенная, о ч е в и д н о, несплошна: земля, луна, солнце, аэролиты и т. п. суть нарушители сплошности. Если на них смотреть лишь как на место сгущенной массы, то сущность такого представления не будет отличаться от современных форм атомизма, потому что он признает световой эфир всюду распространенным веществом. Дело в том, что однородной сплошности в веществе до самых последних граней его делимости нельзя признать, не впадая в представления, лишенные каких-либо признаков состоятельности при современном запасе сведений. Если же представить части однородной массы, наполняющей все пространство, в виде вихревых колец (Гельмгольц, Томсон и др.), к делимости не способных, то неизбежно приходим к атомизму, усложненному представлением о причине образования атомов. Таким образом, по моему мнению, ныне нельзя признавать самостоятельного существования гипотезы об однородной сплошности веществ и должно считаться только с динамизмом и атомизмом, да их различными комбинациями. Современное же учение о веществе всего проще становится понятным, если взглянуть на него как на попытку примирить и согласовать динамизм с атомизмом. Вихревая гипотеза принадлежит, очевидно, к числу таких же попыток.

веществам значение временного сочетания сил, так что категория (в философском смысле) вещества исчезает. Вторая же признает само вещество в числе самостоятельных категорий (как, напр., дух, время и энергию или силу), т. е. говорит, что вещество состоит из самобытных атомов и не может производиться игрою или сочетанием сил. [1] Ни одно из этих представлений о веществе даже не пытались как-либо проверить в последствиях, подлежащих опыту, и против каждого из них приводились разнообразные софистические соображения. Так, напр., против атомистического представления чаще всего (отчасти и поныне) выставлялось, что оно только сводит ощутимые свойства вещества, напр., непроницаемость, весомость, инерцию и т. п., на такие же свойства неизмеримо малых атомов или неделимых частей того же вещества, иначе говоря, — непонятные по существу свойства вещества только переносятся на атомы, как на воображаемые последние грани делимости, или вместо видимого вещества представляется невидимое.

Пока мысль упиралась в подобные логические сопоставления, понятие о веществе не двигалось вперед, и люди, снабженные всем запасом мудрости своего времени, не занимались особым изучением вещества и не умели в отношении к нему делать никаких предсказаний. Коперника, Галилея и Ньютона (см. эти слова) должно считать первыми основателями господствующего ныне представления о веществе уже потому, что они приписали веществу всеобщую, во всем видимом мире, распространенность и те же самые основные свойства, какие принадлежат окружающему нас веществу. Тяготение, а потому и вес (см. эти слова) со времен Ньютона стали признаваться столь общими свойствоми реальных веществ, что их обозначили названием весомого вещества. А так как инерцию должно считать также коренным свойством весомого вещества, то его иногда называют инертным, что заключает в себе уже некоторую гипотезу об отношении вещества к силам. Но еще долго самое понятие о веществе было настолько неопределенным, что сверх весомо-инертных веществ признавали еще и существование многих различных невесомых веществ, напр., признавали флогистон (см. это слово) для объяснения множества обыкновеннейших химических превращений, одну или две электрические жидкости и т. п. Такое допущение облегчало представление о ходе многих явлений в природе, потому что сводило их объяснение на простое переливание воображаемых жидкостей с надлежащими специальными свойствами из одних тел в другие. Эти представления, по своему существу, опирались на стремление до возможной крайности упростить по-

[1] В динамизме движется так сказать «ничто». В атомизме древних (Демокрита, Лукреция и др.) это ничто есть само по себе твердое тело. Но если вообразить его жидкостью (как в гипотезе вихрей) или газом, даже эфиром, — сущность дела останется тою же. Она сводится, как мне кажется, во всяком случае, к инерции и тяготению. Они не объясняются ни одною из гипотез о веществе, а должны быть приняты как основные свойства вещества. Ни метафизики, ни естествоиспытатели до этих начал не доходят, но последние и не впадают в самообман, т. е., занимаясь веществом, признают его как объект познания, изучают его отношение к силам, форме и т. п., но не впадают в предрассудочные решения о природе самого вещества.

нимание явлений и свести их на вещество или материю, а потому должны быть относимы к эпохе господства материализма в понимании всей природы. Но уже в XVII столетии явилось много естествоиспытателей, которые стремились ограничить понятие о веществе и придать ему некоторую определенность. Так Майов в Англии и Мариотт во Франции принимали уже, что вещество, как таковое и как нечто весомое, не исчезает и не происходит ни в природе, ни в каких бы то ни было искусственных условиях, хотя это противоречило ходячим представлениям времени и кажущейся видимости. Эта последняя показыва ет, напр., что ничтожное, малое семя на каменистой почве дает иногда громадные деревья и что масса дерева при сгорании исчезает, оставляя ничтожное количество золы. В этих и множестве подобных примеров на первый раз кажется очевидной возможность образования и исчезания весомого вещества. Но в XVII столетии уже твердо была известна весомость воздуха и др. газов, а потому Майов и Мариотт уже могли представить кажущееся образование весомого вещества зависящим от происхождения твердого тела дерева из газов воздуха, что ныне несомненно доказано прямыми опытами, а кажущееся исчезание переходом вещества дерева в воздух. К тому же представлению о неизменной сохраняемости вещества вели исходные положения древних атомистов, которых учение начало в XVII столетии распространяться в виде противовеса господствовавшим много столетий представлениям философской школы Аристотеля. Достаточно привести исходные положения Демокрита, считаемого лучшим выразителем атомистов древнего мира, чтобы убедиться в том, что учение атомистов всегда смотрело на вещество, как на нечто сохраняющееся в своем первобытном количестве. Вот исходные пункты учения Демокрита: 1) Из ничего ничто произойти не может; ничто существующее не может быть уничтожено, и всякое изменение состоит лишь в соединении и разделении. 2) Ничто не случайно, на все есть причина и необходимость. 3) Кроме атомов и пустоты, все остальное есть только суждение, а не существование. 4) Атомы, бесконечные по числу и по форме, своим движением, столкновением и возникающим от того круговращением образуют видимый мир. 5) Различие предметов зависит только от различия числа, формы и порядка атомов, из которых они образованы, но не от качественного различия атомов, действующих друг на друга только давлением и ударами. 6) Дух, как и огонь, состоит из мелких, круглых, гладких, наиболее легко подвижных и легко всюду проникающих атомов, движение которых составляет явление жизни.

Развитие этого классического учения, с которым много боролся Аристотель, составляет основу материализма, выросшего на почве, усеянной остатками идеалистической школы последователей Платона, Аристотеля и схоластиков, и связано исторически столь многими узами с современным представлением естествоиспытателей о природе вещества, что в обыденном обиходе понятий современная естественная философия смешивается с материализмом, ведущим начало от Демокрита и Эпикура. А между тем в основе дела различие здесь гораздо глубже, чем между учениями Сократа и Эпикура в отношении к ве-

ществу. Оба они, как Демокрит и Аристотель, поспешая достигнуть единства и метафизической цельности, стремились уменьшить число исходных категорий, а именно, или силу выводили из вещества, или вещество из силы; тогда как естественная философия нашего времени признает обе эти категории, поскольку они различаются в существующем представлении как самостоятельные и независимые. Она не спешит проникнуть «начало всех начал», а старается, следуя по стопам Коперника, Галлилея и Ньютона, из возможно точных измерений, из опыта и из наблюдений, восходить при помощи допустимых гипотез опытами, вновь по возможности проверяемыми, до понимания природы вещества и явлений, с ним совершающихся, вовсе не вдаваясь в построение ко всему приложимого метафизического учения и даже считая попытки этого рода выходящими из круга ныне познаваемого. Если принятая естествознанием та или иная гипотеза оказывается неудовлетворительною, хотя бы для одного твердо установленного опытного или наблюдаемого сведения, то она самими естествоиспытателями отвергается, заменяясь новою, если это возможно, и основы науки сводятся вовсе не на эти гипотезы, а на утверждение несомненных, всегда и всюду действующих основных законов природы, вещества и явлений. Следовательно самые приемы научного понимания вещества ныне и в древности иные. Прежде неразрешимые веками основные научные разноречия, подобные разноречию атомистов и динамистов, клали в основу науки и из них выводили (дедукциею) сведения, относящиеся к веществу; ныне же в основу познаний о веществе кладут такие сведения о них, которые оказались, после разнообразнейших испытаний, несомненными. В классическом методе различие исходных положений науки о веществе навек разделяло мнения последователей. Ныне же различие исходных гипотез о веществе существует только до тех пор, пока предмет познания недостаточно изучен с опытной стороны и пока не найдено последователями разноречивых гипотез таких логических следствий принятых гипотез, которые могут быть проверены опытом и измерениями. А когда опыты этого рода находятся и производятся, то они решают судьбу одной из гипотез окончательно, так что на апелляции у опыта разноречия кончаются. Особо поучителен в этом отношении пример долго существовавшего разноречия гипотез о природе световых явлений (см. Свет), потому что опыт оправдал то следствие о различии скорости света в воде и воздухе, которое вытекает из гипотезы, объясняющей световые явления как особый вид колебательного движения, и отверг следствие, вытекавшее из учения об истечении световой жидкости из светящегося тела. В признаваемых выводах о природе вещества, как и в методе изучения, современное понятие естественной философии столь же глубоко отличается от представлений Демокрита, хотя оба носят одно и то же название «атомизма» и оба признают атомы. Атомы Демокрита были мысленною и абсолютною гранью м е х а н и ч е с к о й делимости вещества, атомы же современных естествоиспытателей суть индивидуумы вещества, неделимые при химических изменениях, как частицы (молекулы, см. Частицы) неделимы при физических изменениях,

совершающихся с веществом. Индивидуум, напр., известный человек или данная звезда, как таковые — неделимы, хотя механически, физически и химически делимы. Так, частицы вещества, напр., соли, неделимые при всех совершающихся с ними физических или механических превращениях, оказываются делимыми при химических превращениях. Таким образом современное атомистическое учение естествоиспытателей о природе вещества хотя находится в исторической связи с Демокритовым учением об атомах, но может быть рассматриваемо поныне, как пробный прием познавания вещества, настолько же пригодный для науки о нем, насколько пригодно представление о том, что сплошная кривая линия (наприм., круг, парабола и т. п.) состоит из ряда ломаных лин й, как это постоянно для удобства и легкости изучения применяется в математике.

Так как современное представление естествоиспытателей о веществе содержит в себе нечто совершенно иное, чем то, что имели в виду древние метафизики, то полезно, в виде примера, привести существенные черты учения Босковича, которого ныне повсюду считают в некотором смысле основателем современных представлений о веществе. [1] Оно изложено им в 1758—1764 гг. в «Philosophiae naturalis theoria reducta ad unicam legem wirium in natura existentium». Боскович считает вещество состоящим из атомов, а атомы математическими точками или центрами сил (так звезды и планеты можно считать точками пространства), действующих между телами и их частями. Эти силы изменяются с расстоянием так, что за некоторым, очень малым, расстоянием все атомы, а следовательно и всякие их совокупности притягиваются по закону Ньютона, но на меньших расстояниях волнообразно сменяются сферы постепенно ослабляющегося притяжения и нарастающего (по мере приближения) отталкивания. Наконец, на наименьшем расстоянии остается только отталкивательное действие, потому атомы сливаться не могут. В силу сказанного атомы держатся на некотором расстоянии друг от друга; это ведет к тому, что они занимают пространство. Сферу отталкивания, окружающую атомы, Боскович уподобляет сфере действия выстрелов отряда солдат. Атомы, по его учению, не уничтожаемы и не сливаемы, имеют массу, вечны и подвижны под влиянием сил, им присущих. Максвель справедливо называет эту гипотезу «крайнею» между существующими для вещества; но в современных воззрениях на вещество повторяется много сторон учения Босковича с тем основным различием, что вместо математической точки, снабженной свойствами массы, атомам приписывается телесность, как телесны звезды и планеты, которые можно при рассмотрении некоторых сторон их взаимодействия рассматривать как математические точки. Такое допущение телесности (не говоря —

[1] Подробности должно искать в издании юго-славянской академии («Rad Jugoslavenske Academije znanosti i umjetnosti», kniga LXXXVII, LXXXVIII, XC, в Загребе, 1887—1888), один том которого целиком посвящен изложению жизни и учения Босковича, имя которого, вместе с Коперником, составляет справедливую гордость западных славян, потому что оба эти ученые патеры стоят впереди своего времени и дали многое науке.

твердого или иного состояния) атомов есть не что иное, как признание за ними инертности и протяженности, как коренных свойств вещества, доныне необъясняемых даже гипотетически.

Прежде чем излагать представление естествоиспытателей о природе вещества в том виде, в котором, по моему мнению, оно ныне наиболее распространено, считаю полезным указать главнейшие данные из истории наук о веществе, служившие для сложения современного воззрения на вещество.

Важнейшие после открытий Ньютона моменты в науке о веществе составляют два основных закона, относящиеся к вещественному миру: закон сохраняемости вещества, или вечности вещества, и закон сохранения энергии, или вечности сил. Исторически и по сущности дела для сведения о веществе наибольшее значение имело открытие первого из этих законов, завершенное Лавуазье (см. это слово) в последней половине прошлого столетия. Закон этот, проверяемый всем опытом совокупности естествознания, можно формулировать следующим образом: количество весомого вещества при всяких изменениях, происходящих в природе и доступных исследованию, остается тем же, т. е. вещество не образуется и не исчезает, а сохраняется в данном количестве, или, короче: вещество вечно, а наиболее конкретно: при всяких физиологических, физических, химических и механических изменениях, происходящих с ним, и когда возможно было взвешивать действующие и происходящие вещества, ни один раз не замечалось, чтобы сумма веса происходящих веществ отличалась от суммы веса действовавших веществ на величину большую, чем погрешность взвешиваний. Вещество плавится, испаряется, накаливается, вновь сгущается, движется, химически изменяется, вступает в организм и т. д., и всегда вес его остается тот же. Это легко выражается равенством, в первой части которого будет сумма веса веществ действующих, а во второй сумма веса веществ происходящих. Очевидно, что, пользуясь этим законом, можно знать, не взвешивая, вес одного из числа входящих (действующих или происходящих) веществ, если известен вес всех остальных. Точным выражением, возможностью предугадывать действительность и полною свободою для сомневающихся производить проверку должны обладать все формулы законов природы; сомнение и проверка их служат только к их укреплению. Совокупность таких законов, касающихся вещества, и составляет основу науки о нем, а из этой совокупности и могут рождаться гипотетические представления о природе вещества, которые должны, по меньшей мере, удовлетворять известным законам и давать их как следствие из основных положений гипотезы.

Атомистическая гипотеза даже в своем первоначальном виде, как у Демокрита, совершенно соответствует закону вечности вещества. Но не гипотеза вызвала закон вечности вещества, хотя появилась за много столетий ранее. Наоборот: лишь после утверждения закона вечности вещества, т. е. после Лавуазье, атомистическое учение стало укрепляться в сознании и прилагаться в научных исследованиях о веществе.

Кроме этого закона, химия дала массу иных прямых и несомненных новых понятий, законов и обобщений, явно влиявших на все учение о веществе. Особенно здесь важны понятия о простых телах и элементах, об их соединении в кратных пропорциях, о неспособности их переходить друг в друга, о соединении их в частицы или молекулы, обладающие совершенно новою совокупностью свойств, о способности частиц сложных тел взаимодействовать или реагировать друг на друга, вступать в обменное разложение или замещение, соединяться и разлагаться, подвергаться так называемому изомерному превращению (изомерии), образовать равновесные системы различной степени устойчивости и т. д. Эти сведения, составляющие преимущественно плод исследований химии в XIX стол., быстро развившейся после утверждения закона вечности вещества, поныне все подводятся под представление о химических атомах простых тел, как это развивается подробнее в статьях: Химия, Простые тела, Элементы, Частицы, Диссоциация, Равновесие, Изомерия, Вода, Металлы, Растворы и др. Здесь упоминается об этом потому, что современное атомистическое представление о веществе опирается главным образом на химические сведения, в которых имеют дело с глубокими внутренними переменами, происходящими в веществе.

Физические и механические сведения о веществе не только дали множество общих понятий и законов, касающихся сил, действующих в веществах и при их посредстве, но и расширили понятие о самой природе вещества, потому что заставили признать во всяком веществе существование невидимых движений, центр которых оказалось необходимым искать в атомах и частицах, признаваемых как атомистами, подобными Демокриту, так и химиками. Здесь особенно важными моментами должно считать учение об инерции, закон сохранения сил и кинетическую теорию газов. Но и во всех других частях физики и механики последовательной выработкою сведений значительно расширялось общее познание о веществе, так, напр., упругость тел, переход их из одного состояния в другое, волосность, звук, свет, теплота и электричество разрабатывались совместно и очень часто при допущении атомного и частичного строения вещества. При исследовании же физических свойств определенных химических соединений, напр., их теплоемкости, светопреломляющей способности, удельных объемов, спектроскопических явлений, веса паров и т. п., стало очевидным, что вещество, нисколько не изменяющееся химически, представляет несомненные доказательства присутствия действующих в нем тех же самых элементов и их сочетаний (т. е. частиц), понятие о которых составилось чрез изучение превращений одного вещества в другое. Так, напр., зная химический состав вещества и его происхождение из известных простых тел, можно предугадать светопреломляющую способность, ему свойственную, хотя во внешних свойствах вещества и нельзя уловить даже никаких следов содержания составляющих его простых тел, как в поваренной соли не видны ни металлический натрий, ни газообразный и ядовитый хлор, своим соединением дающие соль. Пока этого не было найдено, можно было еще полагать,

что при акте химического изменения вещества проявляются совершенно особые силы, вовсе не действующие в неизменяющемся веществе. Ныне же необходимо признать, что в механическом, физическом или химическом покое и движении вещество всегда подчиняется одним и тем же, вечно действующим основным силам, а само вечно сохраняется в том неизменном виде, который мысленно необходимо приписать атомам, по смыслу как Демокритова учения, так и химических сведений об неизменных и химически неделимых атомах индивидуальных простых тел. Так, например, при прохождении света чрез прозрачные вещества данного химического состава оказывается, что преломляющая способность сложного тела определяется по преломляющей способности простых тел и по их содержанию в сложном веществе; плотность паров всяких веществ прямо узнается по частичному их весу, а он зависит от состава и т. п.

Если же в относительном покое и во всех различных состояниях механического, физического и химического изменения, перемещения или движения оказалось возможным уловить сохранение одной и той же сущности вещества простых тел или химических элементов, то их полезно и можно признать действительными элементами, образующими самое вещество. Весьма важные указания справедливости и общности этого заключения доставили спектральные исследования небесных светил, а именно, солнца, звезд и туманностей (см. эти слова) потому что они несомненно доказали, что вещества, образующие эти отдаленнейшие от нас тела вселенной, содержат те же самые химические элементы, какие мы встречаем всюду на земле. Вообще астрономические исследования, начиная со времен Ньютона, весьма глубоко влияли на понятия естествоиспытателей о веществе, а в течение текущего столетия даже доставили, сверх того, как увидим далее, типический образ или схему, в которой наиболее просто представить самое вещество, если уподобить звезды, планеты, туманности и системы небесных тел атомам и частицам, образующим своею совокупностью тела природы. Земля с другими планетами, солнцем, аэролитами и др. членами нашей системы, несомненно образуют одну общую стойкую солнечную систему, которая входит как ничтожно малая доля в другую большую звездную систему, края которой видимы нам в виде млечного пути (см. это слово). Если бы представить наблюдателя удаленным от всей этой системы на расстояние, во много раз превосходящее расстояние земли от звезд млечного пути, то вся эта система представилась бы светящимся туманным пятном небесного свода, и в нем лишь с трудом можно было бы отличить наиболее яркие из наших звезд или солнц. Но такие пятна или туманности, в различной степени и форме сгущения, видны во множестве на видимом нами небесном своде, а потому необходимо допустить безграничное количество миров, взаимно уравновешенных, вещественных и в своей основе сходных с тем миром, среди которого мы действуем. При этом две стороны дела заслуживают особого внимания: устойчивость подвижного равновесия и единство плана мироздания. Развитие начал (аксиом или законов) механики, открытых или установленных Ньютоном, привело естествоиспытателей к реаль-

ному суждению (или доказательству) об устойчивости, или прочности, если можно так выразиться, солнечной системы, и часть следствий из этого развития оправдана точными наблюдениями (напр., периодичность изменения в наклонении оси вращения земли к эклиптике, или к плоскости движения земли около солнца), т. е. оправдывается вековыми наблюдениями. Эта же прочность, или устойчивость движущихся систем отчасти проявляется в общеизвестных кольцах дыма (вихревые кольца, vortex, см. это слово), гироскопах (см. это слово) и волчках и приводит к понятию о консервативном движении, или подвижном равновесии. Такие понятия показывают, что неизменною сохраняемостью может отличаться не только мертвое, недвижное и бездеятельное, но и то, что находится в состоянии присущего ему движения. Поэтому неизменность Демокритовских или, еще ближе — химических, атомов не принуждает вовсе к тому, чтобы признать их недвижными и недеятельными в их внутренней сущности, а потому есть возможность до некоторой степени примирить, как хотел Лейбниц, с гипотезою монад, динамистов и атомистов в коренном их разноречии, представив атомы в виде подвижно равновесных систем. Такими и представляются химические атомы в тех строго механических попытках, которые Томсон (William Thomson) и Гельмгольц представили в последние десятилетия, не впадая однако в одностороннюю нетерпимость, свойственную метафизическим построениям древних и части современных философов. Во всяком же случае при каждом представлении как о самих атомах, так и о их системах или частицах, из сложения которых должно представить образование реальных тел, необходимо признать подвижное равновесие атомов, подобное тому прочному подвижному равновесию, в котором пребывают планеты, спутники и солнце в солнечной системе. Допустив неподвижное равновесие атомов в частицах, нельзя понять, в смысле атомизма, ни накопления потенциальной энергии внутри вещества, ни причины химического воздействия разнородных частиц друг на друга, ни особых свойств поверхностей, ограничивающих тела, ни многого другого известного о веществе из механики, физики и химии. Принимая же подвижное равновесие частиц или систем элементов, мы получаем достойное примечания единство мироздания, потому что в каждой частице по механической сущности дела должно признать подобие с системою солнца и в малейшем повторение того же, что существует в громаднейшем. Философскому же мировоззрению наиболее отвечает стремление отыскать сокрытую от глаз единую сущность.

Сводя, по возможности, в одно целое совокупность господствующих в современном естествознании понятий об атомистическом строении вещества, необходимо прежде всего указать на то, что ныне признается состав вещества не из Демокритовых, механически неделимых (а потому и не имеющих измерения) атомов, а из частиц или молекул, которые сами состоят из атомов, неделимых химически, т. е. целиком, без всякого рода изменений, переходящих при всевозможных, даже химических, изменениях из одних частиц в другие. Тела ли это определенной твердой формы, напр., шаровой или какой иной, вихревые

ли это кольца, делимы ли они геометрически, динамические ли это системы или нет — в это не могут еще поныне проникать существующие индуктивные способы исследования, и все попытки, [1] сюда направленные, доныне не дали никаких положительных выводов. Таким образом признаваемые ныне атомы химических элементов составляют последние грани анализа, до которого простирается мысль естествоиспытателей. Так как эти грани признаются химически неделимыми, то по словопроизводству (см. Атомы) они и называются атомами; но, как выше упомянуто, наиболее соответствовало бы духу современных представлений называть их химическими индивидуумами. Хотя и это слово, как атом, значит «неделимый», но во всеобщем сознании оба слова относятся к различным понятиям (см. Индивидуум).

По природе своей такие химические атомы каждого элемента неизменны, и, сколько есть химических элементов (см. Простые тела и элементы), а именно около 70-ти, столько и признается сортов или родов атомов. Опять и здесь различие современности от Демокрита — очень глубоко. Всякие атомы данного элемента друг с другом совершенно одинаковы, хотя бы состояли в частицах весьма различных. Атомы, напр., кислорода, в воздухе, в озоне, в воде, в бертолетовой соли, в камнях и всяких иных веществах совершенно тождественны, хотя и относятся химически весьма неодинаково, например, в одних случаях легко и прямо поглощаются фосфором, а в других вовсе не реагируют с ним. Разность должно приписать только тому состоянию, положению, движению и вообще отношению атомов в частицах, от которых зависят свойства частиц.

Атомы весомы. Различие элементов друг от друга не ограничивается отрицательным (всегда недостаточным) признаком или невозможностью взаимного перехода атомов данного элемента в атомы другого элемента, но сосредоточивается при настоящем состоянии наших сведений на несомненном различии (относительного) веса атомов различных элементов. Этот положительный или реальный, прямо численный, выводимый из опыта, признак различия элементов (см. Вес атомов) доставляет поныне, если не единственный, то важнейший и наиболее плодотворный источник или способ изучения различия элементарных атомов и уже привел к возможности предсказывать существование еще неизвестных элементов, как будет объяснено в статье Периодический закон. Атомы различных элементов отличаются, сверх того, друг от друга совокупностью самостоятельных признаков, напр., способностью образовать частицы различного состава и свойств — при прочих равных условиях. Так, атомы кислорода O образуют с водородом частицу воды H^2O, а атомы хлора Cl с тем же водородом дают частицу солянокислого газа, или хлористого водорода HCl, а химические и физические свойства тел, такими частицами образуемых, глубоко отличаются друг от друга. И в этом отношении, различие элементов и их атомов подлежит реальному изучению и оказы-

[1] Часть этих попыток, стремившихся доказать сложность химических элементов при помощи оправдания гипотезы Праута о кратности атомных весов, будет упомянута в статьях Вес атомов и Элементы.

вас ся находящимся в простой зависимости от веса атомов, так что по весу атома есть возможность судить о способности элемента к образованию соединений этого или иного состава и свойств, и наоборот. Таким образом, хотя поныне самые атомы химических элементов остаются неизвестными в своей сущности и представляют только гипотезу, или известную форму отвлечения от наблюдаемых химических превращений и явлений, тем не менее реальное познание о них постепенно накопляется, узнаются естественные законы, управляющие этими гипотетическими существами, рождается возможность предугадывания свойств неизвестных элементарных атомов, а по ним и свойства образуемых ими частиц и веществ. Ни одно из достоверно установленных явлений не указывает на недостаточность гипотезы о самостоятельном существовании весовых атомов, самостоятельных химических элементов. Всякая иная гипотеза, отрицающая существование самостоятельных химических атомов элементов, может тогда только получить некоторое право гражданства в естествознании, когда она даст познаниям о веществе и о химических явлениях, с ним происходящих, более, чем может дать атомная гипотеза. Ни динамическая гипотеза, ни какая-либо другая из известных доныне даже не пытались заменить современную атомную гипотезу химии, а потому ныне атомистическая гипотеза в том видоизменении, какое ей дано в химии, общепринята естествознанием, то-есть философиею природных явлений, совершающихся в веществе.

Как же представить себе переход от воображаемых атомов химических элементов к реальным веществам? Ответ на это, с одной стороны, должен заключать всю космогонию естествознания в его совокупности, а она не может не содержать в себе множества пробелов, так как современная форма атомного учения о веществе, сложившаяся лишь в последние десятки лет усилиями громадной массы исследователей, ведет начало из древности, и еще множество капитальнейших вопросов этой космогонии остаются вовсе без ответов, потому что древние атомисты вовсе не задавались вышеуказанным вопросом. С другой стороны и впредь, когда многие вопросы атомистической космогонии получат хотя некоторое решение, в таком сложном деле, как переход от воображаемых атомов к реально наблюдаемому веществу, навсегда останется много субъективного или личного, потому что воображаемые элементы просты и немногочисленны, а наблюдаемые вещества и предметы бесконечны в разнообразии своих свойств. Тем не менее я вслед за сим пытаюсь выразить тот способ представления о сложении вещества из атомов, который в большей или меньшей мере разделяется преобладающим большинством современных естествоиспытателей, так как не имею оснований считать его принадлежащим ни мне лично, ни какому-либо иному естествоиспытателю, а встречаю отдельные его части рассеянными во многих писаниях естествоиспытателей, принимающих вслед за Босковичем атомистическое учение.

Вещество состоит из атомов, как вселенная из небесных тел, их систем и отдельностей. Нередко предполагают, что атомы занимают в веществе столь же малую долю пространства, как планеты и звезды

во вселенной. Как отдельные миры во вселенной находятся в консервативно прочном подвижном равновесии, так и атомы в частицах и частицы в телах. Необходимо допустить, что известное положение солнечной системы в среде других систем вселенной, как и положение отдельных планет в солнечной системе, определяется не только инерциею, но и промежуточною средою, проводящею свет и обладающею особым состоянием упругости, напоминающим твердые тела. Точно так же для сложения из атомов и образуемых ими частиц в реальное вещество необходимо допустить участие не только инерции, но и той светопроницаемой мировой среды, которая потому только невесома, что все проникает; так воздух невесом в воздухе и оказывается реально весомым только тогда, когда находится возможность его удалить, мировую же среду удалить нельзя, то-есть пустоту абсолютную, лишенную мировой среды, получить невозможно. Переход от вещества к этой мировой среде, или к так называемому световому эфиру, доныне остается проблемою, к разрешению которой ведут пути отчасти уже намеченные, но еще далеко невыполненные исследованиями. Разреженные газы в их проявлениях и постепенном, до бесконечности, переходе в безвоздушное пространство, называемое пустотою (но содержащее упругую и светопроводящую среду небесного пространства), световые явления в такой среде и электрические состояния, несомненно зависящие, по Максвелевой теории, от той же всепроницающей среды— составляют первые этапы на пути знакомства с веществом небесного пространства, преобладающим, по объему, во вселенной. Но поныне этот световой эфир не должен считаться между веществами, известными естествоиспытателям, а потому в космогоническом сложении вещества из признаваемых химиками атомов нет возможности включать ныне этот световой эфир, хотя должно признавать его присутствие всюду в каждом веществе, около и в среде атомов и частиц и, быть может, в нем же искать разрешение еще едва затронутого вопроса о причине всеобщего тяготения. [1] Доныне все (уже многочисленные) гипотезы об отношении между весомым веществом и световым эфиром должно признавать произвольными и личными, потому что данных для твердого суждения поныне почти не имеется, и они не могут подлежать ни систематизации, ни эмпирическим (опытным) законам, подобным тем, которые привели к признанию атомистической гипотезы. Поэтому в понятии о сложении вещества из атомов должно поныне упускать из виду световой эфир.

Несмотря на этот пропуск, понятие о веществе может существовать подобно тому, как при объяснении строения мира из отдельных планет и вообще небесных тел существует возможность достигать относительной ясности, упуская из внимания среду, в которую погружены небесные тела.

---

[1] Пятый (сверх: огня, воздуха, воды и земли, т. е. сочетаний из теплого или холодного с сухим или влажным) элемент или квинтэссенцию (quinta essentia) древних (Пифагор, Аристотель) должно рассматривать как первообраз современного светового эфира, если на атомы Демокрита смотреть как на первообраз ныне признаваемых атомов.

Сравнение сложения вещества из атомов с тем несомненно доказанным и наглядным подвижным равновесием, в котором находятся тела небесного пространства, кроме всех прочих сторон и кроме удовлетворения требованию единства представляет два реальные основания: 1) Небесные тела весомы, так как они обладают тяготением: но и атомы весомы, если главное или основное из познаваемых для них свойств есть их вес (атомный вес) и если вес частиц есть не что иное, как сумма веса атомов, в них содержащихся, и если вес вещества — не что иное, как сумма веса частиц, его образующих. 2) Во взаимном отношении небесных тел, начиная с движений луны около земли или земли около солнца, до движения, изучаемого в среде звезд и особенно очевидного в так называемых двойных звездах (см. это слово)— необходимо признать отсутствие инерционного покоя и господство инерционного движения, определяющего условия самого существования небесных тел (ибо с прекращением сего движения, если бы то было возможно, наступил бы хаос всеобщего падения и всемирной диссоциации) и их подвижного равновесия, но точно так же и в кажущемся покое вещества неизбежно признать внутренние невидимые движения атомов и частиц (а также и эфира, среди них имеющегося). Для выражения этого последнего, считаю возможным ограничиться словами, сказанными мною с кафедры Деви и Фарадея в лондонском Королевском Институте (Royal Institution) 19 (31) мая 1889 г.

«Мертвая природа древних ожила перед глазами современников. Убеждение во всеобщем распространении движения началось с видимого неба, кончилось невидимым миром частиц. Когда земля сдвинулась со своих устоев и покатилась в пространстве, тогда пытались закрепить солнце и звезды. Но астрономия показала, что солнце неуклонно движется по звездным областям со скоростью около 50 метров в секунду. В самих звездах, названных неподвижными, усматриваются всякие перемены и разные виды движений. Свет, теплота, электричество — как звук — оказались видами движений, анализ которых составляет силу современного знания, столь блистательно возвещаемого с кафедр, унаследованных от Фарадея. Перед глазами исследователей, особенно перед Максвелем, как в Божественной Комедии перед Дантом, в невидимой массе газов стали столь очевидными быстрые движения, столкновения и удары газовых частиц, что оказалось почти возможным сосчитать эти удары и уловить многие особенности столкновений. Этот вид невидимых движений можно тотчас сделать очевидным, демонстрируя разность быстроты проникновения через пористые стенки легких быстро несущихся частиц водорода и более тяжелых медлительных частиц воздуха. Внутри жидкостей и твердых тел пришлось признать затем хоть ограниченные, но упорные движения частиц; иначе и нельзя понять, напр., хотя бы знаменитых опытов Грема над диффузией в жидкой и студенистой среде. Не будь уверенности нашего времени в движении, существующем в твердых телах, разве мог Спринг смешивать тщательно высушенные, не гигроскопические порошки калийной селитры и уксуснонатровой соли, чтобы убедиться в химическом воздействии этих тел, давших для

убеждения недоверчивых, чрез обмен металлов, смесь двух гигроскопических твердых же солей: чилийской селитры и уксуснокалиевой соли. В этом кажущемся хаосе всеобщего — от звезд до атомов — движения однако царствует стройный порядок, принимавшийся за неподвижность и зависящий от консервативных начал подвижного равновесия, постигнутых гением Ньютона и облеченных его наследниками в подробный анализ частных следствий величественнейшего образа — относительного покоя во всеобщем, живом движении».

Какой вид имеют движения атомов в частицах, о том не делается поныне [1] даже гипотез, но движения этого рода признать необходимо по всей совокупности сведений механики, физики и химии, а сложение частиц из атомов есть не что иное, как простейшее выражение не только самой сущности химических сведений об изменении вещества, но и простое соответствие с тем реальным сведением, что вес частиц равен сумме веса входящих атомов. Совокупностью всех сведений об углероде C и кислороде O дознано, что во всех соединениях этих элементов должно приписать углероду атомный вес 12, а кислороду 16, если вес атома водорода принять = 1 (см. Вес атомов). Когда они, соединяясь, дают углекислый газ CO^2, то вес происходящей частицы равняется сумме веса входящих атомов: $12 + 2 \cdot 16 = 44$. Прямой опыт показывает действительно, что 44 весовые части углекислого газа выражают количество этого вещества, происходящего из других частиц (напр., из частицы мела) или вообще реагирующего на частицы других веществ (напр., на частицу едкого натра).

В изучении сложения частиц из атомов элементов состоит основной интерес современных химических познаний о веществе. Сколько атомов, какие, в какой последовательности, в какой степени прочности, в каком относительном расположении и т. п. — изучается и выражается химиею, и здесь эта наука достигла уже высшей, чем в изучении самых атомов, степени обладания предметом, потому что не только успела систематизировать по сложению частиц все сколько-либо изученные вещества и немногими чертами (выражаемыми химическими формулами) обозначить громадную совокупность химических их особенностей, не только успевает воспроизвести (синтезировать) громадное множество веществ, встречающихся в минеральной и органической природе, но и может уже во множестве случаев предсказывать существование или невозможность получения, степень прочности и многие свойства громадного множества веществ (см. слова:

[1] За немногими изъятиями, стремящимися охватить физические и химические явления природы. Так, напр., Теплов, связывая наблюденные им электрические разряды с химическими превращениями вещества, предполагает в частицах непрерывное движение атомов по оси и спирально по периферии, что изложено им в «Жур. Русского Физико-Химич. Общ.» в 80-х годах. Главную трудность дела, по моему мнению, должно видеть ныне не со стороны сложения атомов в частицы, а в отношении частиц между собою, когда они дают твердые и жидкие вещества. Особенно трудна теория жидкостей, но над этим предметом ныне работает много химиков и физиков, и если успех трудов этих увенчается достаточно полною теориею жидкостей, то гипотетическое представление о строении их и вообще вещества облегчится и сделает много шагов вперед.

Строение, Химия, Изомерия, Гомология и др.), исходя из основных понятий об атомах и частицах, ими образуемых. Но и здесь, как во всем бесконечно сложном знании, еще много совершенно очевидных пробелов, и, заполнив одни, открывают новые, так что путь совершенствования понятия о частицах вещества и о их взаимных отношениях должно считать — едва начавшимся. Тем не менее, помимо всего мировоззрения, даже самый язык химических сведений сложился под влиянием основного понятия о том, что частицы сложены из атомов, а вещество сложено из частиц, и это мировоззрение поныне не привело к сомнению о справедливости такого представления, хотя и неоднократно являлись попытки вырваться из круга атомистических понятий о сложении вещества. Успехи, достигнутые в этом отношении химическими познаниями, составляют ныне важнейшую опору суждений об атомном строении вещества, потому именно, что химия изучает вещество не в его внешних отношениях, как неизменное целое, а в его изменениях, когда само вещество переменяется во всех внешних своих проявлениях. Отыскать же единое неизменное и общее в изменяемом и частном — составляет основную задачу познания, а по отношению к веществу это неизменное оказывается по химическим сведениям в виде атомов элементов и это единое и общее — в сложении атомов в частицы. Таким образом, вместо смутного предчувствия древних атомистов, химия получила в понятии об атомном сложении вещества реальное орудие для обладания им, то-есть для постижения его природы и для пользования им в промышленном отношении.

Как современная техника стремится из непригодных отбросов получить полезное, так современная наука стремится из мыслей, брошенных древностью, извлечь ту меру пользы, которую они могут дать, хотя те мысли и не применяют в начальном их виде, отказываясь от гордой мысли сразу постичь «начало всех начал». При таком образе действия достигается неразрывность исторического развития, которая лежит в основе всякой эволюции. Таким образом, по моему мнению, современный атомизм естествознания, в корне глубоко отличаясь от древнего атомизма Демокрита, составляет в известной мере историческую уступку, подобную той, которая заставляла Коперника находить в древних авторах указание на начала возвещенной им системы мира.

Как и для чего пользуется химия атомизмом, постараемся показать в двух примерах. Изучение состава многих, особенно органических или углеродистых веществ показало, что очень часто два (или более) вещества оказываются глубоко различными по своим внешним (механическим, физическим) свойствам и по своим химическим превращениям, хотя содержат одни и те же элементы и в том же относительном количестве. Такой случай называется, вообще, изомериею (см. это слово) и распадается на два других: изомерия собств. и полимерия. В случае изомерии, в тесном смысле слова, между физическими, а иногда и химическими свойствами изомеров различия не велики до того, что иногда и самое различение и отделение изомеров очень затруднительны. Для примера укажем на изомеры валериановой кислоты (см. это слово) или хотя

бы бутиловых алкоголей (см. это слово), или на случай винной кислоты (см. это слово). Таких случаев множество. Другой случай изомерии называется полимериею (см. это слово); здесь различие физических свойств (напр., удельного веса, температуры кипения), а иногда и химических отношений (напр., растворимости, способности вступать в реакции и т. п.) часто очень велико. Примером полимерии может служить ряд углеводородов состава CH^2; из них одни, напр., этилен (см. это слово)—газы, другие, напр., амилен (см. это слово)—жидкости, третьи, напр. церотен (см. это слово) — твердые тела. И этот род изомерии очень обыкновенный, как и первый. Атомизм или сложение частиц из атомов очень просто и последовательно объясняет оба явления. Одни и те же атомы, в том же числе взятые, могут давать различные частицы, если будут расположены различно и будут в различных друг к другу отношениях, напр., в различных состояниях движения. Это и есть случай изомерии в тесном смысле. Но в частице могут собираться одни и те же атомы в различном числе и чем более их сложится в частицу или систему, тем частица будет тяжелее, и свойства вещества, образуемого частицами разного веса, очевидно, должны изменяться так, как изменяются свойства полимеров. При сложении CH^2 в частицу этилена C^2H^4 вес ее будет = 28, а когда образуется более сложная частица амилена C^5H^{10}, то частичный вес увеличивается в $2^1/_2$ раза (= 70), что и выражается плотностью паров этой жидкости, удельный вес которых в $2^1/_2$ раза более, чем у этилена. Не через атомизм узнали химики изомерию, — она открыта долгим путем опытного изучения; но изомерия, как и многое множество других хорошо изученных явлений, столь просто понимается с помощью атомизма и так трудно объяснима иным способом, что пока совокупность подобных известностей не будет понимаема иною гипотезою о природе вещества, нет никакого основания оставлять атомное учение.

Представляя вещество сложенным из атомов, составляющих системы или частицы, естествоиспытатели должны ожидать случаи различной степени устойчивости этих систем, т. е. более или менее нестойких равновесий, способных, при известной степени нарушения системы или ее потрясения, переходить в более стойкие равновесия. Такой случай встречается не только тогда, когда имеется, как в порохе, смесь или сопоставление различных частиц, способных дать новые, более стойкие, но и в однородных телах, напр., в жидком хлористом азоте, взрывающем даже от малейших влияний, напр., удара (см. Хлор) и дающем газообразно упругие продукты, уже не изменяемые сильными влияниями. Даже есть целый ряд явлений, названных контактными (см. это слово и Возбуждение вещества) в которых от одного прикосновения к некоторому третьему телу, известным образом нарушающему установившееся равновесие, совершаются глубокие химические изменения, ведущие к образованию веществ, более прежнего прочных. Подобные этим явления совершенно отчетливо объясняются и предугадываются в химии, благодаря ясности тех образов, которые дают атомистическое учение.

Если отнять от современной химии атомистические представления о сложении вещества, то не будет никакого понимания множества твердо установленных сведений, и наступит тот грубейший эмпиризм, в котором смешивается изучаемое с изучающим и теряется возможность обладания невидимым в такой же мере, в какой грубый эмпиризм останавливается лишь на видимом и чувственном. Гипотеза атомизма скрепляет отрывочное эмпирическое знание химических наук в такой же мере, как уверенность во всеобщности общих законов природы и в неисчезаемости вещества перед глазами наблюдателя.

Но закончим образ современного представления о веществе, как он рисуется, по моему мнению, в умах преобладающего большинства современных естествоиспытателей.

Как из систем, подобных солнечной, слагается вся твердь небесная, так из частиц слагаются вещества природы. Взаимное сложение систем нельзя считать по существу различным от внутреннего сложения самых систем, хотя и существуют пространственные различия; так и сложение частиц в веществе нельзя считать по существу своему отличающимся от сложения атомов в частицы. Но как нам гораздо более известно сложение солнечной системы и менее ясно отношение ее к другим системам мира, так и сложение вещества из частиц: те отношения, в которых частицы стоят друг к другу, известны менее, чем сложение частиц из атомов. Здесь начинается область физики и, следовательно, прежде всего та область перемены состояний — твердого, жидкого и газообразного, при которых частицы остаются неизменными. А до какой степени частичные отношения сходны с атомными видно, во-первых, напр., из того, что исторически очень давно, в сущности даже до времени Жерара, твердо установившего понятие о частице, т. е. со средины текущего столетия, самое различие частиц и атомов было смутно и в научном языке постоянно перепутывалось; во-вторых, из того, что диссоциация (см. это слово) частиц или обратимое их распадение на составные части — с успехом сравнивалась Генр. Сен Клер Девиллем с испарением, когда частицы разъединяются или, отрываясь из взаимного сопоставления в жидкостях, свободно и самостоятельно начинают двигаться в пространстве. Из всех трех состояний вещества наиболее изучено газообразное; его частичное строение, т. е. то состояние, в котором находятся его частицы, до сих пор наиболее поддалось полному изучению в смысле атомистического строения вещества (см. Газы, Кинетическая теория). Переход от газообразного состояния к жидкому, (см. Жидкости, Пары, Ваальса формула, V т., 462), кристаллическое сложение твердых веществ (см. Кристаллы), теория упругости, учение о теплоте и многие другие отделы физических знаний о веществе в своих крайних пределах теоретического построения исходят из представления о частичном строении вещества настолько же, насколько химия исходит из представления о строении частиц из атомов. Для механики и физики обсуждаемые индивидуумы суть частицы, а тело есть их совокупность, в химии же первее всего принимаются во внимание элементарные атомы, как индивидуумы, дающие своею совокупностью частицы

Но, хотя таким образом во всем естествознании проводятся атомистические понятия о веществе, в его изучении путем опыта и наблюдения естествоиспытатели стараются по возможности избегать таких гипотетических представлений, которые не внушаются самою очевидностью, а потому пользуются понятиями о частичном и атомном составе вещества преимущественно лишь для дедуктивных своих выводов. Индуктивное же содержание совокупности наук о веществе принимает его таким, как оно представляется ощущению, и посредством измерений, производившихся при наблюдениях и опытах, стремится узнать законы вещества, а развивая следствия из установленных законов, находит не только сумму прикладных или полезных сведений, увеличивающих возможность пользования природою, но и доходит до открытия новых свойств вещества. Таким образом все современное познание о веществе гораздо тверже стоит на реальном, удобопроверяемом в своих последствиях законе сохранения вещества (вместе с параллельным ему законом сохранения энергии), чем на какой-либо гипотезе, напр., атомистической. Ею пользуются, как удобным орудием для дедукции или приемом для синтетических построений, касающихся вещества, но было бы совершенно неправильно считать современную совокупность сведений о веществе, развившеюся из атомизма или чем-либо и как-либо связанною с его судьбою. Определять же отношение вещества к другим категорическим понятиям, напр., к духу, воле, даже к силам или энергии, к форме или распределению, можно только в том смысле, что они представляются наблюдению и сознанию в связи по месту и времени с веществом, все же другие виды их отношения к веществу подлежат самостоятельному исследованию, настолько же возможному и законному, как и изучение вещества самого по себе. Но так как вещества без движения, хотя бы скрытого, или без энергии мы не знаем, равно как и сила, движение, энергия ускользают от понимания и от какой-либо возможности индуктивного изучения без приложения к веществу, то и очевидно, что само понятие о веществе не должно быть отрываемо от понятий о других основных категориях изучения. Это выражается в отношении, существующем, напр., между физикою и химиею, которые друг без друга немыслимы, хотя первая занимается преимущественно явлениями или силами, а вторая веществами или их частицами. Эта реальная и неустранимая связь вещества с другими категориями, ему противополагаемыми, заставляет признавать, что изучение вещества может подвигаться вперед лишь в связи с изучением всего иного, доступного для изучения, и обратно: изучение вещества содействует общему подъему познания.

Д. Менделеев

Энциклопедический словарь, т. VIIIA. Издатели Ф. А. Брокгауз и И. А. Ефрон. 1893 г. Стр. 658—660.

XXVIII

ВЕС АТОМОВ ИЛИ ПАИ ИЛИ ВЕСА ЭЛЕМЕНТОВ

(poids atomiques, Atomgewichte, atomic weightes)

Так называются те весовые отношения, в которых элементарные (простые) вещества вступают во взаимные химические соединения. Величина веса атомов лишь относительна, а не абсолютна, т. е. вес атома какого-либо элемента, обыкновенно водорода (вследствие того, что вес атомов его менее, чем у всех прочих элементов) или кислорода (так как он соединяется со всякими другими элементами, кроме фтора) принимается за условную величину, напр. H = 1 или O = = 16, и в отношении к нему определяется вес элемента, с ним соединяющегося или его замещающего. Возможность определения веса атомов химических элементов основывается на том, что они дают определенные химические соединения, подчиняющиеся законам кратных отношений (см. Химия, Законы химии), и не находятся в иной связи с атомическим учением, кроме той исторической, которая объяснена в статье **Вещество**. Когда Дальтон установил закон кратных отношений и Берцелиус применил его ко всем в то время известным элементам (см. Химия), тогда в понятии о весе атомов заключались некоторые условия явной произвольности, потому что между встречающимися кратными отношениями можно было выбирать любое за вес атомов. Так, напр., в воде (см. это сл., т. VI, стр. 712) на 1 весовую часть водорода — 8 весовых частей кислорода, и можно было полагать, что здесь содержатся элементы, атом на атом, так что, приняв вес атома водорода = 1, вес атома кислорода будет 8. Но в перекиси водорода вдвое более, чем в воде кислорода на 1 весовую часть водорода, а потому вес атома кислорода с таким же правом можно принять = 8, как и = 16. В первом случае формулы, выражающие состав воды и перекиси водорода, будут: HO и HO^2, а во втором H^2O и HO (или H^2O^2). Так и было, что в средине этого столетия одни принимали O = 8, другие O = 16. Это давало не только сбивчивость и неопределенность химическим формулам, но и показывало нетвердость самого понятия о весе атомов. Конец такой неопределенности положен

Жераром (Gerhardt) и Канницаро (см. эти имена). Жерар, отличив до тех пор наполовину перемешиваемые понятия об атомах и частицах (см. эти слова), ясно определил атом как наименьшее количество *элемента*, входящее в частицы его соединений, а частицы — как количества *веществ*, вступающие в химические реакции и занимающие одинаковый объем в газообразном состоянии для всех тел. Тогда, после надлежащего изучения частиц данного элемента, получилась прямая возможность избирать несомненные числа для веса атомов между кратными весовыми отношениями соединяющихся элементов. Так определилось, напр., что за вес атома кислорода должно принять не 8, а 16. Но в 40-х и 50-х годах, когда это было установлено, нельзя было иметь понятия о частичном весе соединений многих элементов, особенно металлов, и необходимо было для них остановиться на эквивалентах водороду, т. е. на количествах, заменяющих одну весовую часть водорода. Уже Реньо предложил в этом случае держаться закона теплоемкости (см. Теплоемкость простых тел), а Канницаро воспользовался для той же цели и плотностями паров некоторых летучих металлических соединений, равно как и всякими аналогиями металлов, и провел мысль Жерара чрез ряд всех наиболее исследованных элементов, чрез что получилась общепринятая ныне (с 60-х годов) система весов атомов элементов. Дальнейшее развитие той же системы весов атомов, особенно в приложении к редким, еще малоисследованным элементам, дал периодический закон (см. это сл.), показавший, что между свойствами элементов и весом их атомов, понимаемыми в смысле Жерара и Канницаро, существует правильная, периодическая зависимость, позволяющая по свойствам заключать о весе атомов или обратно, а потому заставившая изменить вес атомов многих недостаточно исследованных элементов, особенно In, Ur, Ce, Yt, Th, La, Di (Менделеев, 1870) и др. А так как это следствие периодического закона оправдалось при проверке (Роско, Клеве, Браунер и др.), то ныне можно считать понятие о весе атомов, данное Жераром, оправдавшимся, общеприложимым, а потому и общепринятым.

Предшествующие замечания определяют выбор веса атомов между кратными числами, в которых элементы соединяются между собой, т. е. напр. для кислорода между 8 и 16-ю. Но, сверх того, величина веса атомов сильно зависит от точности определения состава соединений данного элемента. Так, приняв H = 1, для веса атомов кислорода можно принять или 16 или 15,96, даже 15,90 (см. т. VI, стр. 713), смотря по тому, какие анализы воды принять за точные. Для золота Берцелиус нашел число меньшее, чем для платины, а между тем вес атомов золота более, чем платины, как оказалось ныне, и т. п. В область изучения этой стороны предмета химики, начиная с Берцелиуса, вложили громадную массу труда, и наивозможно точное определение веса атомов элементов составляет поныне предмет многочисленных исследований. Не входя в специальные подробности, относящиеся к этому предмету, заметим только, что множество обстоятельств влияют на степень точности получаемых чисел, а особую важность имеют следующие: 1) исходное вещество должно взять в совершенно

чистом виде, а такое очищение не всегда возможно и всегда очень трудно, потому что сходные вещества часто друг друга сопровождают и трудно отделяемы (напр., отделение Ni от Co, J от Br и Cl, одной соли от другой изоморфной и т. п.); 2) при химическом превращении взятого определенного вещества в другое должно избегать каких бы то ни было потерь (напр., от улетучивания и побочных реакций); 3) получаемое, как и взятое вещество, должно быть удобовзвешиваемо (напр. ,легко лишаемо гигроскопической влаги, нелетуче и т. п.) и не содержать подмесей других степеней соединения; 4) все взвешивания должно производить в безвоздушном пространстве или к нему редуцировать, чтобы не иметь при разных условиях атмосферы различия в отношении весов, и 5) веса атомов элементов, с которыми испытываемый соединяется при определении его веса атомов, должны быть ранее точно известны, если это не суть водород или кислород, вес атомов которых принимается за исходный (или H = 1 или O = 16). Отсюда понятно, что разные методы определения веса атомов одного и того же элемента могут представлять различия, превосходящие погрешность взвешивания. Усилия исследователей направляются именно к тому, чтобы устранить всякие поводы погрешностей и получить по различным способам числа, согласные между собою до возможно наибольшей степени. Эти усилия и требования точности постепенно возрастают и ведут к тому, что определение веса атома данного элемента производится многими, и получаемые числа служат для взаимной проверки. В таких исследованиях оказался, сверх простой опытной разработки, стремящейся довести точность до крайних пределов возможности, двоякий высший научный интерес. Сперва (1816) Праут (Prout) высказал мысль о точной кратности между весом атомов разных элементов и считал ее доказательством сложности химических элементов (напр., если вес атома кислорода ровно в 16 раз более веса атома водорода, то полагалось, что первый в 16 раз сложнее второго). Это заставило химиков со всею возможною точностью изучать вес атомов для доказательства или опровержения мысли о сложности элементов. Особо много трудов на изучение этой стороны предмета положили Мариньяк в Швейцарии, Дюма во Франции и Стас в Бельгии. Но, благодаря многолетним и образцовым [1] трудам этого последнего, ныне несомненно, что мысль Праута неверна, т. е. между весами атомов разных элементов нет простых кратных отношений; напр., если O = 16, то Cl = = 35,45 ± 0,01. Но попутно при этих исследованиях многие веса атомов установлены с точностью до тех пор небывалою и поныне не превзойденною. За последние же 10 лет, когда периодический закон испытывался и прилагался, в нем явилось новое побуждение для точнейшего определения веса атомов элементов. Достаточно для примера указать на то, что по периодическому закону следовало признать вес атома золота большим, чем платины, а не меньшим, как то давали опыты до тех пор известные. Новые многочисленные и возможно тщательные

[1] Вероятная погрешность в весе атомов, определенных Стасом и данных в таблице, должна быть считаема ± 0,005.

определения (для золота Krüss, Thorpe, Laurin и Mallet, Au = 197,3, для платины Seubert, Dittmar and M'Arthur, Pt = 194,9) показали, что действительно вес атома платины менее, чем золота, так что здесь, как и в других случаях, оправдывались те предсказания, которые выводятся из периодического закона, что придало особый новый интерес точному определению веса атомов многих элементов. [1]

За единицу при выражении веса атомов принимается (по предложению Дальтона) обыкновенно водород, как элемент с наименьшим весом атомов (Берцелиус принимал кислород = 100, тогда H = 6,25), но так как водород соединяется [2] лишь с немногими элементами (см. Водородистые соединения), то Браунер предложил принять для кислорода вес атома равным именно (точно) 16, и если в воде на 2 части H принять 15,96 ч. O, тогда H = 1,0025. Ныне (многие: Richards, Lord Rayleigh, Keiser и др.) можно полагать даже, что если O = 16, то H = 1,007, но эти определения еще нельзя считать твердо установленными: многие принимают O = 16, H = 1,004. Поэтому в прилагаемой таблице веса атомов мы даем в двух столбцах: в первом даются лишь приближенные, округленные числа, какие достаточны для большинства определений, при чем принято H = 1, а во втором столбце принято O = 16 и приведены наиболее достоверные из новейших данных для веса атомов всех элементов, известных с полною достоверностью (поэтому такие элементы, как деципий, самарий, мазандрий и им подобные, недостаточно доныне обследованные, не приводятся).

Название элемента	Принимая H = 1, числа приближенные	Принимая O = 16, числа наиболее ныне достоверные
Водород	H = 1	от 1,002 до 1,008
Литий	Li = 7	7,03 (Stas)
Бериллий	Be = 9	9,1 (Nilsonn, Pettersson)
Бор	B = 11	10,8 (Abrahall, 1892)
Углерод	C = 12	12,00 (Roscoe, 1882)
Азот	N = 14	14,04 (Stas)
Кислород	O = 16	16
Фтор	F = 19	19,0 (Christiansen, 1887)
Натрий	Na = 23	23,06 (Stas)
Магний	Mg = 24	24,3 (Burton, Vorse, 1890)

[1] Ныне, хотя исследований было очень много, можно считать, что веса атомов *многих* элементов установлены с точностью сравнительно небольшою, особенно в отношении к элементам сравнительно редким. Так, напр., для селена число 79, полученное многими (Берцелиус, Петерсон и др.), быть может, более действительного, потому что разность As — P = 44, разность Br — Cl = 44,5, разность же в промежутке стоящих Se — S гораздо более = 47, а потому, если вес атома серы определен точно (что и должно признавать), то вес атома селена, вероятно менее 79-ти, а именно, около 77. Вопросы этого рода составляют текущий интерес времени.

[2] Но зато водород замещается многими элементами или сам способен их замещать.

Название элемента	Принимая H = 1, числа приближенные	Принимая O = 16, числа наиболее ныне достоверные
Алюминий	Al = 27	27,1 (Mallet, 1880)
Кремний	Si = 28	28,4 (Thorpe, Young, 1887)
Фосфор	P = 31	31,0 (V. d. Plaats, 1885)
Сера	S = 32	32,06 (Stas)
Хлор	Cl = 35,5	35,45 (Stas)
Калий	K = 39	39,13 (Stas)
Кальций	Ca = 40	40,0 (Dumas)
Скандий	Sc = 44	44,0 (Nilson, 1880)
Титан	Ti = 48	48,1 (Thorpe, 1885)
Ванадий	V = 51	51,2 (Roscoe, 1868)
Хром	Cr = 52	52,1 (Rawson, 1889)
Марганец	Mn = 55	55,1 (Marignac, 1884)
Железо	Fe = 56	56,0 (Dumas)
Кобальт	Co = 58,5	58,9 (Zimmermann, 1886)
Никкель	Ni = 59	59,4 (Winkler, 1867)
Медь	Cu = 63	63,5 (Shaw, 1887)
Цинк	Zn = 65	65,3 (Marignac, 1884)
Галлий	Ga = 70	69,9 (Boisbaudran, 1878)
Германий	Ge = 72	72,3 (Winkler, 1886)
Мышьяк	As = 75	75,0 (Dumas)
Селен	Se = 79	79,0 (Pettersson, 1876)
Бром	Br = 80	79,96 (Stas)
Рубидий	Rb = 85	85,5 (Godeffroy, 1875)
Стронций	Sr = 87	87,6 (Dumas)
Иттрий	Y = 89	89,0 (Cleve, 1883)
Цирконий	Zr = 90	90.6 (Bailey, 1889)
Ниобий	Nb = 94	94,3 (Marignac, 1865)
Молибден	Mo = 96	96,1 (v. d. Pforden, 1883)
Рутений	Ru = 102	101,7 (Joly, 1889)
Родий	Rh = 103	102,7 (Seubert, 1891)
Палладий	Pd = 106	105,9 (Rayleg, Lamb, 1892)
Серебро	Ag = 108	107,94 (Stas, 1860—7)
Кадмий	Cd = 112	111,8 (Pahridge, 1891)
Индий	In = 113	113,6 (Winkler, 1867)
Олово	Sn = 119	119,1 (Classen, Bougarts, 1888)
Сурьма	Sb = 120	120,4 (Schneider, 1880)
Теллур	Te = 125	125,1 (Brauner, 1883)
Иод	J = 127	126,9 (Stas)

Название элемента	Принимая H = 1, числа приближенные	Принимая O = 16, числа наиболее ныне достоверные	
Цезий	Cs = 132	132,7	(Godeffroy, 1876)
Барий	Ba = 137	137,1	(Marignac, 1858)
Лантан	La = 138	138,2	(Brauner, 1882)
Церий	Ce = 140	140,2	(Brauner, 1885)
Дидимий	Di = 142	142,1	(Cleve, 1883)
Иттербий	Ib = 173	173,2	(Nilson, 1880)
Тантал	Ta = 182	182,7	(Marignac, 1865)
Вольфрам	W = 184	184,0	(Waddel, 1886)
Осмий	Os = 191	191,6	(Seubert, 1888)
Иридий	Ir = 193	193,3	(Joly, 1890)
Платина	Pt = 195	196	(Dittmar and M`Arthur, 1887)
Золото	Au = 197	197,6	(Mallet, 1889)
Ртуть	Hg = 200	200,5	(Erdmann u. Marchand, 1844)
Таллий	Tl = 204	204,1	(Crookes, 1873)
Свинец	Pb = 206	206,9	(Stas)
Висмут	Bi = 208	208,9	(Classen, 1890)
Торий	Th = 232	232,4	(Krüss, Nilson, 1887)
Уран	U = 239	239,3	(Zimmermann, 1886)

Тот внутренний смысл, который открывается в отношениях между этими весами атомов и свойствами элементов, изложен в статье Периодический закон, а здесь мы укажем только на практический способ пользования весом атома, когда даны химические формулы и уравнения. А так как в обычной практике точность определений и всяких весовых отношений ограничена множеством обстоятельств, то пользоваться следует только цифрами 1-го столбца (где H = 1).

Если дана химическая формула сложного тела, то состав его легко находится по пропорции, подставив соответственные веса атомов. Напр., спрашивается: сколько меди содержится в 35 пудах синего купороса, если его состав $CuSO^4\,5H^2O$? Состав этот = $CuSH^{10}O^9$, следовательно здесь:

Меди	Cu	= 63
Серы	S	= 32
Водорода	H^{10}	= 10
Кислорода	O^9	= 144
Сумма		249

Следовательно в 249 ч. синего купороса 63 ч. меди, а потому по пропорции: 249 : 63 = 35 : x, находим, что в 35 пудах содержится 8,85 пудов меди.

Когда дано химическое равенство, выраженное формулами, поступают так же. Напр., спрашивается: сколько коллодионного хлопка

получится при действии азотной кислоты из клетчатки $C^6H^{10}O^5$, если состав коллодиона есть $C^6H^8(NO^2)^2O^5$? Превращение выражается равенством:

$$C^6H^{10}O^5 + 2HNO^3 = 2H^2O + C^6H^8(NO^2)^2O^5$$

клетчатка азотн. к. вода коллодион

$$162 + 126 = 36 + 252$$

Следовательно 162 весов. ч. клетчатки соответствуют 252 в. ч. коллодиона, если никакие посторонние превращения и вещества (напр., влажность и посторонние вещества взвешиваемой клетчатки или коллодиона) не нарушают правильного отношения.

Таким образом веса атомов, представляя особый самостоятельный интерес естественной философии, имеют прямое практическое значение как орудие или прием для краткого выражения всяких химических отношений. Притом способ этот международен и всюду одинаково понимается.

Д. Менделеев.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И АТОМНЫЕ ВЕСА ЭЛЕМЕНТОВ

(С указанием страниц, на которых они описаны)

Основы химии, 6-е издание, 1895 г., стр. XI

	2-й ряд. Типические элементы	4-й ряд	6-й ряд	8-й ряд	10-й ряд	12-й ряд
I	Li 7 стр. 398	K 39 стр. 377	Rb 86 стр. 400	Cs 133 стр. 400	—	—
II	Be 9 стр. 427	Ca 40 стр. 409	Sr 88 стр. 425	Ba 137 стр. 425	—	—
III	B 11 стр. 473	Sc 44 стр. 496	Y 89 стр. 496	La 138 стр 496	Yb 173 стр. 496	—
IV	C 12 стр. 238	Ti 48 стр. 533	Zr 91 стр. 534	Ce 140 стр. 496	? 178	Th 232 стр. 535
V	N 14 стр. 159	V 51 стр. 568	Nb 94 стр. 569	?Di 142 стр. 496	Ta 183 стр. 569	—
VI	O 16 стр. 109	Cr 52 стр. 623	Mo 96 стр. 633	—	W 184 стр. 633	U 239 стр. 639
VII	F 19 стр. 341	Mn 55 стр. 642	? 99	—	—	—

VIII				Fe 56		Ru 102		—		Os 192
				стр. 651		стр. 691				стр. 691
				Co 59		Rh 103		—		Ir 193
				стр. 677		стр. 691				стр. 697
				Ni 59,5		Pd 106		—		Pt 196
				стр. 677		стр. 691				стр. 691
I	H 1	3-й ряд	Na 23	Cu 64	5-й ряд	Ag 108	7-й ряд	—	9-й ряд	Au 197	11-й ряд
	стр. 82.		стр. 356	стр. 711		стр. 723				стр. 743	
II			Mg 24	Zn 65		Cd 112		—		Hg 200	
			стр. 409	стр. 458		стр. 463				стр. 464	
III			Al 27	Ga 70		In 114		—		Tl 204	
			стр. 479	стр. 94		стр. 494				стр. 495	
IV			Si 28	Ge 72		Sn 119		—		Pb 207	
			стр. 499	стр. 519		стр. 519				стр. 525	
V			P 31	As 75		Sb 120		—		Bi 209	
			стр. 536	стр. 556		стр 562				стр. 565	
VI			S 32	Se 79		Te 125		—		—	
			стр. 571	стр. 619		стр. 621					
VII			Cl 35,5	Br 80		J 127		—		—	
			стр 294	стр. 344		стр. 346					

(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).

К ТАБЛИЦЕ, ПОМЕЩЕННОЙ НА СТР. 456 и 457 *ОСНОВ ХИМИИ*, 6-е изд.

В столбцах 1, 2, 3 и 4 дан частичный состав водородных и металлоорганических соединений, представляющих характернейшие формы, образуемые элементами. Так как в 1-м столбце помещены лишь те, которые отвечают форме RX^4, во втором RX^3, в третьем RX^2 и в 4-м RX, то периодичность выступает с ясностью (см. столбец 16).

В столбце 5 приведены знаки всех более или менее хорошо известных элементов, *расположенных по порядку возрастания весов атома.*

В столбце 6-м даны атомные веса с тем их значением, которое по настоящее время представляется наиболее достоверным по определениям исследователей, поименованных в скобках. При расчете этих чисел из данных опыта принят атомный вес кислорода = 16. Некоторые из чисел вновь мною разочтены на основании наиболее достоверных данных Стаса (см. гл. 24 и числа Стаса в таблице, где они взяты по расчетам Ван-дер-Платса и Томсена).

В столбцах 7—14 приведен состав солеобразных соединений элементов, располагая их по формам RX, RX^2... до RX^8 (в 14-м столбце). Если элемент R имеет металлический характер, как H, Li, Be и т. п., то под знаком X должно подразумевать Cl, NO^3, $^1/_2$ SO^4 и т. п. галоидные остатки или (OH), если образуется полный гидрат (шелочь, водное основание) или $^1/_2$ O, $^1/_2$ S и т. п., когда образуется безводная окись, сернистый металл и т. п. Напр.: NaCl, $Mg(NO^3)^2$, $Al^2(SO^4)^3$ отвечают NaX, MgX^2 и AlX^3, как и Na(OH), $Mg(OH)^2$, $Al(OH)^3$, Na^2O, MgO, Al^2O^3 и т. п. Если же элемент, подобно C или N, обладает металлоидным или кислотным характером, то под X должно подразумевать (OH) — при образовании гидратов; (OM) — при образовании солей, где M есть эквивалент металла, $^1/_2$ O — при образовании ангидрида и Cl при образовании хлорангидрида, и в таком случае (т. е. для кислотных соединений) вместо X поставлено Z, напр., формулы COZ^2, NO^2Z, MnO^3Z, FeO^2Z^2 и JZ^3 отвечают $CO(NaO)^2 = Na^2CO^3$, $COCl^2$, CO^2, $NO^2(NaO) = NaNO^3$, NO^2Cl, $NO^2(OH) = HNO^3$; $MnO^3(OK) = KMnO^4$; JCl^3 и т. п.

В столбце 15-м приведен состав перекисей элементов, *считая их безводными*, при чем звездочка (*) поставлена у тех, которых состав непрочно установлен, а черта означает, что для элемента еще не получено перекисных соединений. Перекиси содержат более кислорода, чем в высших солеобразных окислах тех же элементов, сильно окисляют и легко дают перекись водорода. Это последнее обстоятельство заставляет их относить к типу перекиси водорода, если основания и кислоты относятся к типу воды (см. выноску 7 и 11 bis).

В столбце 16-м приведен состав низших водородистых соединений, подобных N^3H и Na^2H. Они часто могут быть рассматриваемы как сплавы водорода, который часто из них выделяется при сравнительно слабом нагревании. По своей природе они глубоко отличаются от водородных соединений, приведенных в столбцах 1—4 (см. вын. 12).

В столбце 17-м даны уд. веса простых тел в твердом и жидком состояниях, при чем звездочкой ($_*$s) означены или такие, которые лишь можно предполагать (напр., уд. вес фтора и водорода, которые в жидком виде не получены) — судя по аналогиям, или такие (как для кислорода и азота), которые изменяются очень быстро с переменою температуры, давления и состояния (напр., для углерода при переходе от угля к графиту и алмазу). А так как уд. вес вообще изменяется с температурою, степенью ковки и т. п., то приводимые числа, хотя избраны из достовернейших источников, не могут быть считаемы абсолютно верными и должны быть почитаемы лишь приближенными. Они явно показывают некоторую периодичность. напр., от Al в обе стороны (Al, Mg, Na—атомный вес уменьшается и Al, Si, P, S, Cl—атомный вес увеличивается), уд. веса уменьшаются, точно так же от Cu, Ru и Os.

Те же замечания относятся к числам 18-го столбца, в котором даны так называемые объемы атомов простых тел или частные из веса атома на уд. вес. Для Na, K, Rb и Cs получаются наибольшие объемы атома среди соседних с ними. Для Ni, Pd и Os—наименьшие, а это и указывает на периодичность этого свойства простых тел.

В последнем 19-м столбце приведены температуры плавления простых тел, в которых там, где есть достаточно данных, замечается также своя периодичность, т. е. свои наибольшие и наименьшие значения, между которыми существуют переходные величины, как видно, напр., в ряде Cl, K, Ca, Sc и Ti или в ряде Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga и Ge.

Периодическая зависимость состава простейших соединений и свойств простых тел от атомного веса элементов

Основы химии, 6-е издание, стр. 456—457

Частичный состав высших водородных и металлоорганических соединений $E = CH^3$, C^2H^5 и т. п.				Атомный вес элементов			Состав солеобразных соединений, считая X = Cl, Br (NO^3), $^1/_2O$, $^1/_2$ (SO^4), OH, (OM) = Z, где M = K, $^1/_2$ Ca, $^1/_3$ Al и т. п.								Перекиси	Низшие водородн. соед.	Простые тела		Темп. плавления
							Формы	RX	RX^2	RX^3	RX^4	RX^5	RX^6	RX^7	RX^8			Уд. вес	Уд. объем	
							Окислы	R^2O	RO	R^2O^3	RO^2	R^2O^5	RO^3	R^2O^7	RO^4					
[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]			[7]	[8]	[9]	[10]	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19]
			HH	**H**	1,005	(среднее)		HX или H^2O								H^2O^2	—	*0,05	20	—250°?
				Li	7,02	(Stas)		LiX								—	—	0,59	11,9	180°
				Be	9,1	(Nilson Pettersson)		—	BeX^2							—	BeH	1,64	5,5	900°?
	BE^3	—	—	**B**	11,0	(Ramsay Aston)		—	—	BX^3						—	—	2,5	4,4	1300°?
CH^4	C^2H^6	C^2H^4	C^2H^2	**C**	12,00	(Roscoe)		—	CO	—	COZ^2					C^2O^5*	—	*1,9	6,3	2600°?
	NH^3	N^2H^4	—	**N**	14,04	(Stas)		N^2O	NO	NOZ	NO^2	NO^2Z				N^2O^6*	N^3H	*0,6	23	—203°
		OH^2	—	**O**	16	(условно)		—	OX^2							O^3	—	*0,9	18	—230°?
			FH	**F**	19,0	(Christiansen)		FZ								—	—	?1,0	19	?
			NaE	**Na**	23,04	(Stas)		NaX								NaO	Na^2H	0,98	23,5	96°
		MgE^2	—	**Mg**	24,3	(Burton)		—	MgX^2							—	MgH	1,74	14	500°
	AlE^3	—	—	**Al**	27,1	(Mallet)		—	—	AlX^3						—	—	2,6	11	600°
SiH^4	Si^2E^6	—	—	**Si**	28,4	(Thorpe Young)		—	—	—	$SiOZ^2$					—	—	2,3	12	1300°?
	PH^3	P^2H^4	—	**P**	31,0	(V. de Plaats)		—	—	PX^3	—	POZ^3				—	P^3H	2,2	14	44°
		SH^2	—	**S**	32,06	(Stas)		—	SX^2	—	SOZ^2	—	SO^2Z^2			S^2O^7	—	2,07	15	114°
			ClH	**Cl**	35,45	(Stas)		ClZ	—	ClOZ	—	ClO^2Z	—	ClO^3Z		—	—	*1,3	27	—75°
				K	39,15	(Stas)		KX								KO^2	K^3H	0,87	45	58°
				Ca	40,0	(Dumas)		—	CaX^2							CaO	CaH	1,56	26	800°
				Sc	44,0	(Nilson)		—	—	ScX^3						—	—	?2,5	?18	1200°?
				Ti	48,1	(Thorpe)		—	TiX^2	TiX^3	TiX^4					TiO^2	—	3,6	13	2500°?
				V	51,2	(Roscoe)		—	VO	VOX	—	VOZ^3				—	—	5,5	9	3000°?
				Cr	52,1	(Rawson)		—	CrX^2	CrX^3	CrO^2	—	CrO^3Z^2			Cr^2O^7	—	6,7	7,7	2000°?
				Mn	55,1	(Marignac)		—	MnX^2	MnX^3	MnO^2	—	MnO^3Z^2	MnO^3Z		—	—	7,5	7,3	1500°
				Fe	56,0	(Dumas)		—	FeX^2	FeX^3	—	—	FeO^3Z^2			—	Fe^nH_*	7,8	7,2	1450°
				Co	58,9	(Zimmermann)		—	CoX^2	CoX^3	CoO^2					—	—	8,6	6,8	1400°
				Ni	59,4	(Winkler)		—	NiX^2	NiX^3						—	Ni^nH	8,7	6,8	1350°
				Cu	63,6	(Richards)		CuX	CuX^2							Cu^2O^5*	CuH	8,8	7,2	1054°
		ZnE^2	—	**Zn**	65,3	(Marignac)		—	ZnX^2							ZnO	—	7,1	9,2	418°
	GaE^3	—	—	**Ga**	69,9	(Boisbaudran)		—	—	GaX^3						—	—	5,96	11,7	30°
GeE^4	—	—	—	**Ge**	72,3	(Winkler)			GeX^2	—	GeX^4					—	—	5,47	13,2	900°
	AsH^3	—	—	**As**	75,0	(Dumas)		—	AsS	AsX^3	AsS^2	AsO^2Z				—	As^4H^*	5,65	13,3	500°
		SeH^2	—	**Se**	79,0	(Pettersson) [25]		—	—	—	$SeOZ^2$	—	SeO^2Z^2			—	—	4,8	16	17°
			BrH	**Br**	79,95	(Stas)		BrZ	—	BrOZ	—	BrO^2Z	—	BrO^3Z		—	—	3,1	26	—7°
				Rb	85,5	(Godeffroy)		RbX								RbO	Rb^2H_*	1,5	57	39°
				Sr	87,6	(Dumas)		—	SrX^2							SrO^2	SrH	2,5	35	600°?
				Y	89	(Cleve)		—	—	YX^3						—	—	*3,4	26	1000°?
				Zr	90,6	(Bailey)		—	—	—	ZrX^4					—	$Zr^{4n}H_*$	4,1	22	1500°?
				Nb	94	(Marignac)		—	—	NbX^3	—	NbO^2Z				—	Nb^nH_*	7,1	13	1800°?
				Mo	96,1	(Maas)		—	—	MoX^3	MoX^4	—	MoO^2Z^2			Mo^2O^7	—	8,6	11	2200°?
				Неизвестный металл (экамарганец, Em = 99)											EmO^3Z	—	—	—	—	—
				Ru	101,7	(Joly)		—	RuX^2	RuX^3	RuX^4	—	RuO^2Z^2	RuO^2Z	RuO^4	—	Ru^nH_*	12,2	8,4	2000°?
				Rh	102,7	(Seubert)		—	RhX^2	RhX^3	RhX^4	—	RhO^2Z^2			—	Rh^nH_*	12,1	8,6	1900°?
				Pd	106,4	(Keller Smith)		PdX	PdX^2	—	PdX^4					—	Pd^2H	11,4	8,3	1500°
				Ag	107,92	(Stas)		AgX								AgO	—	10,5	10,3	950°
		CdE^2	—	**Cd**	112,1	(Lormier Smith)		—	CdX^2							CdO	—	8,6	13	320°
	InE^3	—	—	**In**	113,6	(Winkler)		—	InX^2	InX^3						—	—	7,4	14	176°
SnE^4	—	—	—	**Sn**	119,1	(Classen)		—	SnX^2	—	SnX^4					SnO^2	—	7,2	16	232°
	SbH^3	—	—	**Sb**	120,4	(Schneider)		—	—	SbX^3	—	SbO^2Z				—	—	6,7	18	432°
		TeH^2	—	**Te**	125,1	(Brauner)		—	—	—	$TeOZ^2$	—	TeO^2Z^2			—	—	6,4	20	455°
			JH	**J**	126,85	(Stas)		JZ	—	JZ^3	—	JO^2Z	—	JO^3Z		—	—	4,9	26	114°
				Cs	132,7	(Godeffroy)		CsX								—	Cs^2H_*	2,37	56	27°
				Ba	137,4	(Richards)		—	BaX^2							BaO^2	BaH	3,75	36	?
				La	138,2	(Brauner)		—	—	LaX^3						—	—	6,1	23	?
				Ce	140,2	(Brauner)		—	—	CeX^3	CeX^4							6,6	21	700°?
				Мало известные Di = 142,1 и Yb = 173,2 и сверх того 15 неизвестных элементов																
				Ta	182,7	(Marignac)		—	—	—	—	TaO^2Z				—	Ta^nH_*	10,4	18	?
				W	184,0	(Waddel)		—	—	—	WX^4	—	WO^2Z^2			W^2O^7	—	19,1	9,6	2600°
				Неизвестный элемент																
				Os	191,6	(Seubert)		—	—	OsX^3	OsX^4	—	OsO^2Z^2	—	OsO^4	—	—	22,5	8,5	2700°?
				Ir	193,3	(Joly)		—	—	IrX^3	IrX^4	—	IrO^2Z^2			—	Ir^nH_*	22,4	8,6	2000°
				Pt	196,0	(Dittmar M'Arthur)		—	PtX^2	—	PtX^4					—	Pt^nH_*	21,4	9,2	1775°
				Au	197,5	(Mallet)		AuX	—	AuX^3						—	—	19,3	10	1045°
		HgE^2	—	**Hg**	200,5	(Erdmann Mar.)		HgX	HgX^2							—	—	13,6	15	—39°
	TlE^3	—	—	**Tl**	204,1	(Crookes)		TlX	—	TlX^3						—	—	11,8	17	294°
PbE^4	—	—	—	**Pb**	206,90	(Stas)		—	PbX^2	—	$PbOZ^2$					—	—	11,3	18	328°
	BiE^3	—	—	**Bi**	208,9	(Classen)		—	—	BiX^3	—	BiO^2Z				—	—	9,8	21	269°
				Пять неизвестных элементов																
				Th	232,4	(Krüss Nilson)		—	—	—	ThX^4					—	—	11,1	21	?
				Неизвестный элемент																
				U	239,3	(Zimmermann)		—	—	—	UO^2	UO^2X^2				UO^4	—	18,7	13	2400°?

Объяснение таблицы помещено на стр. 394.

[25] На основании аналогий есть поводы предполагать, что атомный вес селена в действительности немного менее 79,0.

Основы химии, 6-ое издание, 1895 г. Предисловие, гл. XV, дополнение к гл. V.

XXIX

ВЫПИСКИ ИЗ 6-ГО ИЗДАНИЯ ОСНОВ ХИМИИ

[6-е издание «Основ химии» не отличается по существу от 5 издания, но в предисловии Д. И. указывает на излишнее увлечение фактами, если последние наблюдены в специально подобранных условиях. Эти слова относятся к вопросу о растворах, которые в то время западная школа изучала лишь в очень сильном разведении, оставляя без внимания все относящееся к концентрированным, т. е. наиболее ценным для техники растворам.

В этот раз Д. И. дает таблицу по периодам, где характеристикой элемента является совокупность его свойств, и для этого при каждом элементе дается страница, на которой (или после которой) он описан. Это весьма важное указание, что элементы характеризуются всеми соотношениями всех свойств всех их соединений между собою.

Из главы о периодическом законе (XV) приводим добавления по сравнению с V изданием:

1) Стр. 439	О перекисях в виду открытия некоторых новых.
2) Стр. 440	О пределе соединений и взаимоотношении свойств элементов.
3) Стр. 447	Признание утвердителями периодического закона Буабодрана, Нильсона и Винклера.
4) Стр. 449	Добавление о свойствах элементов (устойчивость, восстановляемость).
5) Стр. 449—450	Добавление о промежуточных максимумах и минимумах.
6) Стр. 450	Добавление о магнитных свойствах.
7) Стр. 451	Добавление о правильностях в спектрах.
8) Стр. 452 — 454	Добавление о вероятности правильностей показателей преломления, сцепления, вязкости. *
9, 10, 11) Стр. 749, 753—754, 755	Дополнения к главе V об аргоне. *В. К.*]

---

* [Об осуществлении этого предположения Д. И. см. В. Курбатов «Закон Д. И. Менделеева». *В. К.*]

Глава XV — «Сходство элементов и периодический закон»

Стр. 439 — Примечание [7]

... Так как в дальнейшем изложении периодического закона разбираются лишь окислы, дающие соли, то считаю небесполезным остановиться здесь на следующем указании, относящемся к перекисям. Из **перекисей**, отвечающих перекиси водорода, до сих пор известны: H^2O^2, Na^2O^2, S^2O^7 (в виде $H^2S^2O^8$), K^2O^4, K^2O^2, CaO^2, TlO^3, Cr^2O^7, CuO^2(?), ZnO^2, Rb^2O^2, SrO^2, Ag^2O^2, CdO^2, CsO^2, Cs^2O^2, BaO^2, Mo^2O^7, SnO^3, W^2O^7, UO^4. Вероятно, что число перекисей при дальнейшем исследовании увеличится. В ныне известных видна некоторая периодичность, потому что элементы (неизвестно для Li) I группы, дающие R^2O, образуют перекиси, затем элементы VI группы, повидимому, также особо склонны образовать перекиси R^2O^7, но ныне, по моему мнению, еще рано приступать к обобщению этого предмета, не только потому, что он принадлежит к числу новых, мало (далеко не для всех элементов) обработанных, но и потому, особенно, что во многих случаях известны лишь гидраты, напр., $Mo^2H^2O^8$, а они, быть может, суть лишь соединения перекиси водорода, напр., $Mo^2H^2O^4 = 2MoO^3 + H^2O^2$, профессор же Шёне показал, что H^2O^2 и BaO^2 обладают способностью соединяться как между собою, так и с другими окислами. Тем не менее в приводимой далее (стр. 456) общей таблице, выражающей периодические свойства элементов, я старался совокупить сведения о всех известных перекисных соединениях, характерным признаком которых должно считать способность во многих обстоятельствах образовать перекись водорода.

Стр. 440

... В гл. 8-ой было развито понятие о пределе соединений углерода. Так и каждому элементу в его соединениях свойственно достигать определенного высшего **предела** RX^n, что особенно развито в средине текущего столетия Франкландом, при изучении металлоорганических соединений, т. е. таких, у которых X суть, вполне или отчасти, остатки углеводородов, напр., $X = CH^3$ или C^2H^5 и т. п. Так, напр., сурьма Sb (гл. 19) дает с хлором соединения $SbCl^3$ и $SbCl^5$ и соответственно этому с кислородом Sb^2O^3 и Sb^2O^5, а при действии CH^3J, C^2H^5J или вообще EJ (где E есть предельный углеводородный остаток) на сурьму и на сплав ее с натрием получены SbE^3 (напр., $Sb(CH^3)^3$, кипящий около 81°), которые, соответствуя низшей форме соединений SbX^3, способны присоединять EJ или Cl^2 или O и через это образовать соединения предельного типа SbX^5, напр., SbE^4Cl, отвечающее NH^4Cl, с заменою азота — сурьмою, а водорода—углеводородным остатком. Наиболее между собою химически сходственные элементы характеризуются тем, что дают предельные соединения одинаковых форм RX^n. Сходные между собою галоиды дают и низшие и высшие формы соединений одни и те же. Таковы же и щелочные металлы, также щелочноземельные. И мы видели, что это сходство простирается на состав и свойства азотистых и водородистых соединений этих металлов; более же всего оно видно в солях. Давно известно много таких групп сходных элементов. Так, есть аналоги кислорода, азота и углерода, и в дальнейшем изложении мы встретим многие такие группы. Но знакомство с ними невольно наводит на вопросы: где же причина сходства и каково отно-

шение групп друг к другу? Без ответа на эти вопросы легко при образовании групп впасть в заблуждение, потому что понятия о степени сходства нередко будут относительны и резкости или точности не представляют. Так, литий сходен в одном отношении с калием, в других с магнием, бериллий сходствует с алюминием и с магнием. В таллии, как увидим впоследствии и как приметили при его открытии, есть много сходства со свинцом и ртутью, но есть часть свойств, принадлежащих литию и калию. Конечно там, где нельзя измерять, поневоле должно ограничиться сближением или сопоставлением, основанном на признаках, бросающихся в глаза, не резких и лишенных точности. Но у элементов есть точно измеримое и никакому сомнению не подлежащее то свойство, которое выражено в их атомном весе. Величина его показывает относительную массу атома или, если избежать понятия об атоме, величина его показывает отношение между массами, составляющими химические самостоятельные индивидуумы или элементы. А по смыслу всех точных сведений о явлениях природы масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства материи, потому что все они определяются подобными же условиями или такими же силами, какие действуют в весе тела; он же прямо пропорционален массе вещества. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимость между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными их весами, с другой.

Такова основная мысль, заставляющая **расположить все элементы по величине их атомного веса**. А при этом тотчас замечается повторение свойств в периодах элементов. Примеры этому мы уже знаем.

Стр. 447 — Примечание [14]

Писавши в 1871 г. статью о приложении периодического закона к определению свойств еще не открытых 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 еще 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, Скандинавия и Германия. Л. Бэабодрана, 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.

Стр. 449

... Байлей (Bailey) указал на периодичность в степени постоянства (при накаливании) окислов, а именно: а) в четных рядах (напр., CrO^3, MoO^3, WO^3 и UO^3) высшие окислы данной группы тем легче разлагаются, чем ниже вес атома, а в нечетных (напр., CO^2, GeO^2, SnO^2 и PbO^2) — наоборот, и б) постоянство высших солеобразных окислов в четных рядах (напр., в 4-м ряде, от K^2O до Mn^2O^7) уменьшается

при переходе от низших групп к высшим, а в нечетных рядах возрастает от I группы до IV, а затем падает от IV до VII, напр., в ряде Ag^2O, CdO, In^2O^3, SnO^2 и затем SnO^2, Sb^2O^5, TeO^3, J^2O^7. К. Винклер (1890) искал и действительно нашел зависимость восстановляемости металлов магнием от места их в период. системе элементов. Чем более стали обращать внимания, тем чаще открывают явную связь изменений чисто химических свойств сходственных веществ — с переменою атомных весов входящих в них элементов и с положением их по периодической системе. Сверх того, только после ее укрепления стали накопляться многие факты, показывающие, что между Sn и Pb, B и Al, Cd и Hg и т. п. существует множество сходств, до тех пор не замечавшихся, периодическою же системою ожидаемых, а иногда и предугадываемых. В том же направлении, определяемом период. законом, становится очевидным, что наибольшим распространением в природе пользуются элементы лишь малого атомного веса, в организмах же исключительно преобладают легчайшие (H, C, N, O), малый вес атома которых облегчает те превращения, которые свойственны организмам. Полюта (Харьков), С. С. Боткин, Блек, Л. Брентон и др. нашли даже соответствие между физиологическим действием на организм солей и др. препаратов и местом элементов, в них содержащихся,— по периодической системе [17].

Стр. 449 — 450 — Примечание [17]

Вышеисчисленные периодические отношения принадлежат элементам, а не простым телам, и это весьма важно заметить, п. ч. 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, напр., в формах соединений, уже до некоторой степени усложняются в физических свойствах. Так, напр., кроме *maxima* и *minima*, отвечающих периодам и группам, являются новые частные maxima и minima; так, в температуре плавления германия является местный *maximum*, который, однако, предвиделся периодическим законом при определении его свойств (экасилиция).

Стр. 450 — Примечание [17 bis]

Отношение некоторых простых тел (напр. аналогов Pt) к числу диамагнитных или парамагнитных представляется иногда сомнительным (вероятно, отчасти вследствие неполной чистоты изучаемых препаратов). Предмет этот подробнее разбирал Бахметьев в 1889 г.

Стр. 451 — Примечания [19 и 19 bis]

... Кайзер (1892), исследуя спектры щелочных и щелочноземельных металлов, пришел к заключению, что и в этом отношении видны правильности периодического свойства в зависимости от атомных весов. Надо полагать, что ближайшее и систематическое изучение множества свойств элементов и простых и сложных

тел, ими образуемых, все чаще и чаще будет приводить к таким же выводам и к расширению области приложения периодического закона.

[19 bis]. Надо полагать, что кроме термохимических данных (вын. 19), в сведениях о показателе преломления, о сцеплении, о вязкости и т. п. свойствах соответственных соединений или самих элементов найдется зависимость от величины атомного веса и периодичность.

Стр. 452—454

... Для того, чтобы выяснить отношение между объемами простых тел и их соединений, приводим плотности (столб. *s*) и объемы (столб. *M*/s) некоторых из известных высших солеобразных окислов, располагая их в том же порядке (по величине атомного веса элементов), как и простые тела. Для удобства сравнения, объемы окислов даны, считая во всех их по два атома элемента, соединенного с кислородом. Напр., плотность $Al^2O^3 = 4{,}0$; вес $Al^2O^3 = 102$; объем $Al^2O^3 = 25{,}5$. Отсюда тотчас видно, зная, что объем Al = 11, что при образовании окиси алюминия 22 его объема дают 25,5 об. окиси. По отношению к уд. весам и объемам высших солеобразных окислов можно заметить явную периодичность. Так, в каждом периоде, начинающемся щелочными металлами, уд. вес окислов сперва возрастает, доходит до наибольшей величины и затем уменьшается при переходе к кислотным окислам, становясь наименьшим опять около галоидов. Но особенно важно обратить внимание на то, что объем щелочных окислов меньше объема

	s	*M*/*s*	Объем кислорода
H^2O	1,0	18	?— 22
Li^2O	2,0	15	— 9
Be^2O^2	3,06	16	+ 2,6
B^2O^3	1,8	39	+ 10,0
C^2O^4	1,6	55	+ 10,6
N^2O^5	1,64	66	?+ 4
Na^2O	2,6	24	— 22
Mg^2O^2	3,5	23	— 4,5
Al^2O^3	4,0	26	+ 1,3
Si^2O^4	2,65	45	+ 5,2
P^2O^5	2,39	59	+ 6,2
S^2O^6	1,96	82	+ 8,7
Cl^2O^7	?1,92	95	+ 6
K^2O	2,7	35	— 35
Ca^2O^2	3,25	34	— 8
Sc^2O^3	3,86	35	+ 0
Ti^2O^4	4,2	38	+ 3
V^2O^5	3,49	52	+ 6,7
Cr^2O^6	2,74	73	+ 9,5
Cu^2O	5,9	24	+ 9,6
Zn^2O^2	5,7	23	+ 4,8
Ga^2O^3	?5,1	36	+ 4
Ge^2O^4	4,7	44	+ 4,5
As^2O^5	4,1	56	+ 6,0

	s	*M*/*s*	Объем кислорода
Sr^2O^2	4,7	44	— 13
Y^2O^3	5,0	45	?— 2
Zr^2O^4	5,5	44	0
Nb^2O^5	4,7	57	+ 6
Mo^2O^6	4,4	65	+ 6,8
Ag^2O	7,5	31	+ 11
Cd^2O^2	8,0	32	+ 3
In^2O^3	7,18	38	+ 2,7
Sn^2O^4	7,0	43	+ 2,7
$Sb\ O^5$	6,5	49	+ 2,6
Te^2O^6	5,1	68	+ 4,7
Ba^2O^2	5,7	52	— 10
La^2O^3	6,5	50	+ 1
Ce^2O^4	6,74	50	+ 2
Ta^2O^5	7,5	59	+ 4,6
W^2O^6	6,8	68	+ 8,2
Hg^2O^2	11,1	39	+ 4,5
Pb^2O^4	8,9	53	+ 4,2
Th^2O^4	9,86	54	+ 2

металла, в них содержащегося, что и выражено в последнем столбце, дающем эту разность на один атом кислорода [22]. Так, 2 атома Na, или 46 его объемов дают 24 объема Na^2O и около 37 об. 2NaHO, то-есть кислород и водород, распределившись в среде натрия, не только не увеличили расстояния его атомов, но сблизили их, стянули силою своего большого сродства, и можно думать, что это произошло в силу сравнительно малого взаимного притяжения атомов натрия. Такие металлы, как Al и Zr, соединяясь с кислородом и образуя окислы со слабою солеобразовательною способностью, почти не изменяют своего объема, но обычные металлы и металлоиды, а особенно при образовании кислотных окислов, всегда дают при окислении приращение объема, то-есть атомы расступаются, чтобы вместить кислород. Кислород в них не сжат, как в щелочах, а потому легко сравнительно выделяется, и его энергия выступает.

Так как в подобной же периодической последовательности изменяются с переменою элементов и объемы хлористых, металлоорганических и всяких других соответственных соединений, то становится очевидною возможность указания свойств тел, еще опытным путем не изученных, и даже элементов, еще не открытых. Идя этим путем, стало возможно на основании периодического закона предугадать многие свойства Sc, Ga и Ge, столь хорошо оправдавшиеся после их открытия [23]. Поэтому периодический закон не только обнял взаимные отношения элементов и выразил их сходство, но и придал некоторую законченность учению о формах соединений, образуемых элементами, позволил видеть правильность в изменении всяких химических и физических свойств простых и сложных тел и дал возможность предугадать свойства еще опытом не изученных простых и сложных тел, а потому подготовляет почву для построения атомной и частичной механики [24].

---

[22] Объем кислорода (судя по приведенной таблице) есть величина, очевидно, изменчивая и составляющая явно периодическую функцию величины атомного веса и формы окиси, а потому попытки, когда-то многочисленные, найти объем атома кислорода в объемах его соединения должно считать, по меньшей мере, напрасными. Но так как при образовании окислов происходит очевидное сжатие, если объем окисла часто меньше объема простого тела, в нем содержащегося, то надо думать, что объем кислорода в свободном состоянии около 15, а потому уд. вес твердого кислорода в свободном виде, вероятно, будет около 0,9.

[23] Для примера возьмем In^2O^3. Она должна иметь уд. вес и уд. объем средний между Cd^2O^2 и Sn^2O^4, так как In стоит между Cd и Sn. Отсюда в 70-х годах уже видно было, что объем In^2O^3 должен быть около 38, а уд. вес около 7,2, что и оправдалось в определении Нильсона и Петерсона (7,179), сделанном в 1880 г.

[24] Так как расстояние и объемы частиц и атомов твердых и жидких тел непременно войдут как одни из данных для решения вопросов частичной механики, которая ныне сколько-нибудь уяснилась только для газообразного состояния веществ, то изучение удельного веса твердых тел и особенно жидкостей давно уже имеет обширнейшую литературу. По отношению к твердым телам, однако, встречается большое затруднение в том отношении, что их уд. вес изменяется не только от перемены изомерного состояния (напр., SiO^2 в виде кварца 2,65, а в тридимите 2,2), но и прямо от механического сдавливания (напр. для кристаллических, отлитых и кованых металлов), даже от степени измельчения и т. п. влияний, которые нечувствительны для жидкостей (срав., напр., гл. 14, вын. 55 bis).

Не вдаваясь, по краткости сочинения, в другие подробности, заметим, сверх

ДОПОЛНЕНИЕ К ГЛАВЕ V

Аргон, новая составная часть воздуха

Стр. 749

В дополнение к сказанному в гл. 5, вын. 16 bis, о вновь найденной, в Лондоне лордом Релей и профессором Рамзаем составной части воздуха должно присовокупить те сведения (из Proceedings of Royal Society of London), которые даны указанными учеными в январе 1895 г. (Argon, a New Constituent of the Atmosphere), с дополнениями, сообщенными в отношении к этому предмету Круксом и Ольшевским.

сказанного, что понятие об удельных объемах и атомных расстояниях составляло предмет довольно большого числа исследований, но до сих пор можно указать лишь на немногие обобщения, данные Дюма, Коппом и др., сведенные и дополненные мною в сочинении, указанном в 20-й выноске и в моих статьях по этому предмету: 1) Сходные соединения, а между ними изоморфные, нередко имеют близкие объемы частиц. 2) Другие сходные по свойствам соединения представляют объемы частиц, возрастающие с весом частиц. 3) Когда при соединении происходит сжатие в парообразном состоянии, тогда и в твердом или жидком состоянии замечается в большом числе случаев сжатие, то-есть сумма объемов действующих тел больше объема происходящего или происходящих тел. 4) При разложениях происходит обратное тому, что совершается при соединениях. 5) При замещении (когда объемы в парообразном состоянии не изменяются) обыкновенно происходит ничтожное изменение объемов, то-есть сумма объемов действующих почти равна сумме объемов происходящих тел. 6) Поэтому нельзя по объему соединения судить об объеме составляющих, а по продукту замещения—можно. 7) Замена водорода H^1 натрием Na^2 и барием Ba, так же как замена SO^4 посредством Cl^1, почти не меняет объема, а чрез замену Na—K объем увеличивается, чрез замену H^1—Li^1, Cu, Mg объем уменьшается. 8) Объемы в жидком состоянии нет пользы сравнивать при так называемых соответственных температурах, то-есть таких, при которых давление паров одинаково. Сравнения объемов при обыкновенных температурах достаточно для отыскания законности в отношении объемов. (Этот вывод особенно подробно развит мною в 1856 г.). 9) Многие (Персо, Шредер, Левиг, Плейфер и Джуль, Бодримон, Эймбродт) напрасно искали кратного отношения в удельных объемах твердых и жидких тел. 10) Справедливость сказанного в предыдущем видна особенно ясно в сличении объема полимерных тел. Объемы их частиц в парах равны, а в твердом и жидком состояниях различны, что видно из близости удельных весов полимерных тел. Но обыкновенно сложнейший полимер плотнее простейшего. 11) Мы уже знаем, что окиси легких металлов имеют меньший объем, чем металлы; водная же окись Mg уже значительно больший, чем и объясняется постоянство первых и непрочность второй. В доказательство этого можно привести то, что барий имеет объем (36) больший, чем прочная водная окись (уд. вес 4,5, объем 30) его, как и для настоящих щелочей. Объемы солей магния и кальция более объема металла, за исключением одного фтористого кальция. Для тяжелых металлов объем соединения всегда более объема металла; мало того, для таких соединений как AgJ(d = 5,7) и HgJ^2(d = 6,2, объемы соединений 41 и 73), объем соединения больше суммы объемов составных начал. Так, сумма объемов Ag + J = 36, а объем AgJ = 41. Это выдается особенно резко при сравнении суммы объемов K + J = 71 с объемом KJ, который равен 54, потому что плотность = 3,06. 12) При таких родах соединения твердых и жидких тел между собою, каковы растворы, сплавы, изоморфные смешения и тому подобные слабые химические соединения, сумма объемов действующих тел постоянно очень близка к объему происходящего вещества, но здесь объем то немного больше, то немного меньше начального, мера же сжатия при образовании соединений, говоря вообще, зависит от величины силы сродства, действующего между соединяющимися веществами. Считаю не излишним заметить, что совокупность современных сведений об уд. объемах твердых и жидких тел заслуживает новой полной обработки, которая должна уяснить много накопившихся здесь разноречий.

Тот газ, который открыт Релеем и Рамзаем в атмосферном азоте, назван ими *аргон* [1] и в предположении, что это есть новый элемент, он обозначен ими чрез A, но его истинная химич. природа доныне еще не вполне выяснилась, потому что еще не удалось не только получить какое-либо соединение, ему соответствующее, но и ввести аргон в какую-либо реакцию. Из полученных доныне данных должно вместе с авторами заключать, что аргон относится к числу газов, всегда содержащихся в воздухе, и можно предполагать, что представляет новое простое тело, не бывшее известным до сих пор, но это последнее предположение нельзя считать доказанным. Из дальнейшего будет, однако, видно, что отрицательные химические признаки (отсутствие способности с чем-либо реагировать), свойственные аргону, и малое его содержание (около $1^1/_4\%$ по объему в азоте воздуха, след., в воздухе около одного процента по объему) в воздухе, равно как недавнее (в половине 1894 г.) его открытие и трудность его получения — составляют совершенно достаточные причины неполноты существующих о нем сведений. Но так как дело идет, судя по всему, что стало известным, о нормальной составной части воздуха [1 bis], то при всей недостаточной определенности существующих наблюдений они должны найти место даже в столь элементарном курсе, как наш, тем более, что имена Релея, Рамзая, Крукса и Ольшевского, работавших с аргоном, относятся к числу первоклассных в науке и произведенные ими исследования к числу труднейших [2] и прямо направленных к цели,

---

[1] От греческого Αργόν — недеятельный?

[1 bis] В выноске 16 bis (гл. 5) на стр. 166 я, с своей стороны, высказал, на основании свед. об уд. весе газа, предположение о том, что аргон, быть может, есть полимеризованный азот N^3, так относящийся к обычному азоту N^2, как озон O^3 относится к обыкн. кислороду. Если бы это предположение оправдалось, то все же нельзя было бы думать, что аргон происходит при тех реакциях, с помощью которых он получен Релеем и Рамзаем — из азота воздуха, но следовало бы признать, что он образуется из азота воздуха при естественных условиях. Хотя такое предположение не вполне устраняется позднейшими сведениями, но против его говорит то обстоятельство, что для аргона найдено отношение теплоемкостей 1,66, а оно не может быть, сколько то известно поныне, свойственно газу, содержащему 3 атома в частице, ибо для подобных газов должно ждать (см. гл. 14, вын. 7, стр. 408) отношения теплоемкостей, близкого к 1,3 (напр., CO^2). Воздерживаясь от дальнейших заключений, так как они неизбежно могут быть лишь предположительными, считаю однако необходимым указать на то, что при дальнейших исследованиях аргона, быть может, было бы не излишним подвергнуть его сколь возможно высокой температуре. Возможность же для азота полимеризации тем допустимее, что накопление его атомов в частице представляет не мало вероятностей, и полимеризованный азот, судя по многим примерам, может представлять инертность, если полимеризация будет сопровождаться выделением тепла. В дальнейших выносках я неоднократно возвращаюсь к указанной гипотезе не только потому, что не встречаю до сих пор фактов, ей окончательно противоречащих, но и по той причине, что главные свойства аргона находятся в некотором согласии с указанною гипотезою.

[2] Главную трудность в исследовании аргона должно видеть в том, что для его получения до сих пор должно брать много воздуха и действовать на него массою различных реагентов, в полной чистоте которых (особенно магния) всегда можно сомневаться, перевести же аргон в вещество, его содержащее и легко очищаемое, не удалось. Быть может, значительная растворимость аргона в воде (или в иных подходящих жидкостях, которые, повидимому, еще не испытывались)

которая достигнута только отчасти — лишь по причине, лежащей в необычайных свойствах самого аргона.

Стр. 753 — 754 — Примечания [11 и 12]

[11] Не имея ни малейшего повода сомневаться в точности определений Релея и Рамзая, я считаю необходимым указать лишь на то, что ныне (в феврале 1895 г.) мне известны лишь краткий реферат высокоуважаемых ученых, помещенный в Proceedings of Royal Society, и в нем нет описания примененных способов и полученных результатов, но в конце же (в General Conclusions) сами авторы высказывают некоторое сомнение в простоте природы аргона. При этом, как я полагаю (вын. 10), можно ждать зависимости k от химической энергии. Сверх того, неясно — какую плотность газа приняли Релей и Рамзай, определяя k? (Если аргон есть N^3, то его плотность будет близка к 21). По этому всему я и решаюсь высказать некоторое сомнение в том, что частица аргона содержит один атом.

[12] Если бы оказалось, что для аргона k менее 1,4 или что величина k зависит от химической энергии, то можно было бы допустить, что в частице аргона содержится не один, а несколько атомов, напр., или N^3 (тогда плотность = 21, что близко к наблюдению), или X^6, если чрез X означить элемент с *атомным* весом, близким к 6,7, а элементы от H = 1 до Li = 7 неизвестны и быть может возможны. Гипотеза A = 40 вовсе не дает места аргону в периодической системе. Если считать частицу аргона A^2, т. е. атомный вес A = 20, место аргону между F = 19 и Na = 23, как будто бы и представляется в VIII группе, но такое место аргона может находить оправдание только в том, что элементы с малым атомным весом относятся к числу типических, а в этих последних замечаются многие особенности свойств, как видно по сравнению N с другими элементами V группы или O с другими элементами VI группы. Помимо же этого, мне кажется, в смысле периодической законности, мало вероятным помещение недеятельнейшего аргона в VIII группу между столь деятельными элементами, как фтор и натрий, так как представители этой группы, по величине атомного веса, как и по свойствам, составляют явные переходы от элементов последних групп нечетных рядов к элементам первых групп четных рядов, напр.:

группа	VI	VII	VIII	I	II
	Cr	Mn	Fe,Co,Ni	Cu	Zn

Если же сопоставить подобным образом аргон:

VI	VII	VIII	I	II
O = 16	F = 19	A = 20	Na = 23	Mg = 24

то, хотя с численной стороны выйдет подобная же предыдущей последовательность, но со стороны химической и физической — совершенно иное, чем для предшествующего ряда, так как между свойствами O, F и Na, Mg вовсе нет такой степени сходства, как между Cr, Mn и Cu, Zn. Повторю, что только типический характер элементов с малыми атомными весами может оправдать атомный вес A = 20 и помещение аргона в VIII группу между типическими элементами; тогда O, F, A представят ряд газов.

Мне кажется более простым предположить, что аргон содержит N^3 особенно потому, что аргон содержится в азоте и им сопровождается, а все наблюденные свойства аргона этой гипотезе, по существу дела, не противоречат.

Эти замечания были мною написаны в начале февраля 1895 г., а 17 февраля (стар. стиля) я получил от профессора Рамзая уведомление (письмо его помечено 25 февраля нового стиля) о том, что «периодическая классификация совершенно

даст здесь исход, а потому, подвергая воздух, выкипяченный из воды, можно надеяться иметь более богатый, чем обычный воздух, источник для получения аргона.

отвечает его (аргона) атомному весу, и даже он дает новое доказательство закона периодичности», судя по исследованиям моих английских друзей и собратов. Но в чем эти исследования состоят и каким именно образом в действительности получено упомянутое соглашение атомного веса аргона с периодическою законностью — в указанном письме не сообщается и остается ждать публикации новой работы лорда Релея и профессора Рамзая.

Стр. 755 — «Последняя приписка»

... Последние известия, полученные мною из Лондона, говорят о том, что проф. Рамзай из минерала клевита (содержащего PbO, UO^3, Y^2O^3 и др.), при обработке серною кислотою, извлек аргон и, судя по спектру, гелий (см. стр. 396, вын. 35). Накопление подобных новых сведений, конечно, после их подробного и многостороннего исследования, может значительно расширить запас химических познаний, которые, постоянно двигаясь вперед, не могут исчерпываться в данную эпоху «Основами химии», хотя, быть может, и будут служить новым подтверждением «периодической» законности элементов.

Журнал Русского Физико-Химического Общества, т. XXVII, вып. 2, отд. I, 1895 г. Стр. 69—72.

XXX

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Отделения Химии Р. Ф.-Химического Общества

2-го марта 1895 г.

Д. И. Менделеев, выразив благодарность отделению Общества за честь, которой оно его почтило, сообщает свои мнения об отношении аргона к периодической системе. По отношению к аргону нужно рассмотреть вопросы: химический ли это индивид или смесь и затем простое ли это тело или сложное. Предположение смеси является совершенно невероятным. Этому совершенно противоречат наблюдения Ольшевского над сжижением и затвердеванием аргона. Мало вероятным кажется также предположение о сложности аргона. Хотя наблюдаемую у аргона необыкновенную устойчивость и обнаруживают до известной степени некоторые соединения, но все же она свидетельствует гораздо более в пользу признания аргона простым телом. И спектр аргона характерен для химически простого индивидуума.

Приняв аргон за простое тело, предстоит рассмотреть ряд предположений о величине его атомного веса, приняв, что вес частицы аргона представляет величину близкую к 40 (но, вероятно, немного большую, чем 40, потому что подмесь более легкого азота все же отчасти замечалась). Величина атомного веса аргона, очевидно, будет находиться в зависимости от состава частицы, т. е. от предположения о числе атомов, в ней заключающихся. Здесь предстоит рассмотреть ряд возможных формул для частицы аргона: A_1, A_2, A_3, ..., A_n.

Первому предположению отвечает атомный вес аргона около 40, и аргон является, подобно Cd и Hg, газом, содержащим один атом.

В пользу этого предположения служит найденная Релеем и Рамзаем для аргона величина отношения теплоемкости при постоянном объеме и давлении K, близкая к 1,66, т. е. к такой величине, которая считается возможной для частиц, состоящих из одного атома. Необходимо однако иметь в виду, что величина K и для частиц сложных колеблется даже при одинаковом числе атомов, содержащихся в частице. Так, для большинства газов (азота, кислорода и др.), содержащих 2 атома, K близко к 1,4, а для хлора к 1,3. Последнее число дает повод пред-

полагать, что величина K зависит не только от числа атомов в частице, но и от энергии химической, от запаса того внутреннего движения, которым определяется химическая деятельность тела и которого запас должен быть у хлора сравнительно велик. Если у химически-деятельного хлора K значительно меньше 1,4, то можно предположить, что у весьма недеятельного аргона K будет значительно больше 1,4, несмотря на то, что аргон будет заключать 2 или более атомов в частице.

При предположении, что аргон заключает один атом в частице, места для него в периодической системе не находится. Если и принять, что плотность аргона значительно менее 20, хотя это невероятно и скорее можно думать обратное, и что атомный вес аргона заключается между атомными весами хлора и калия, то аргон может быть помещен в восьмой группе третьего ряда, но существование в этом ряду восьмой группы очень трудно допустить.

Восьмая группа свойственна большим периодам и устанавливает связь между металлическими элементами седьмой группы из четных рядов и между близкими к ним металлическими элементами первых групп из нечетных рядов. Таким образом первое предположение, на основании которого атомный вес аргона около 40, является мало вероятным.

Второму предположению A_2 отвечает атомный вес аргона около 20, и тогда аргон должен быть помещен в восьмой группе второго ряда системы, т. е. вслед за фтором. В этом случае можно привести те же возражения, что и в первом. Фтор и натрий представляют резкие противоположности. Хотя с другой стороны при этом допущении является аналогия существования восьмой группы в четных рядах и если принять во внимание, что типический ряд представляет во многих отношениях особенности, то является некоторая возможность предполагать, что аргон будет иметь атомный вес 20, а потому это предположение гораздо возможнее первого ($A = 40$).

Если аргон предположить содержащим три атома в частице, то атомный вес его будет около 14, т. е. нужно думать, что в этом случае аргон есть уплотненный азот N^3. За это предположение говорит многое. Во-первых, совместное существование в природе азота с аргоном; во-вторых, многие яркие линии спектра у них очень близки. Далее недеятельность аргона в этом случае будет понятна, если он образуется из обычного азота N^2, с выделением тепла. Наконец, получение его, хотя в сравнительно очень малом количестве, из искусственно полученного азота. Предположение Релея и Рамзая о том, что в данном случае аргон выделился из воды,—очень вероятно, но во всяком случае еще не доказано. Проверить предположение, что аргон есть уплотненный азот можно было бы посредством введения бора или титана в атмосферу аргона при пропускании электрических искр и сильном накаливании.

Если допустить, что аргон имеет 4 или 5 атомов в частице, то атомный его вес будет около 10 или 8 и в периодической системе ему места не будет.

Наконец, допуская шесть атомов в частице аргона и атомный вес около 6,5 нужно будет поместить аргон в первом ряду. В этом случае он займет, вероятно, место в пятой группе. Таким образом предположения, что аргон есть уплотненный азот N^3 или, имея шесть атомов в частице, помещается в первом ряду системы, являются более вероятными, если аргон есть чистое простое вещество.

Журнал Русского Физико-Химического Общества, т. XXVII, вып. 8, отд. I, 1895 г. Стр. 508.

XXXa

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Отделения Химии Р. Ф.-Химического Общества

2-го ноября 1895 года

Д. И. Менделеев сообщает впечатления, вынесенные из разговоров с Рамзаем, Локиером и другими лицами во время своей недавней заграничной поездки, по вопросу о природе вновь открытых газов — аргона и гелия. Предмет мало подвинулся вперед. Материала для его разрешения мало, и особенно неясным представляется дело по отношению к аргону. Более интереса и более надежды на близкое разъяснение вопроса представляет гелий. Спектр этого тела чрезвычайно характерен, в чем и можно убедиться на привезенных образцах.

Энциклопедический словарь, т. XXIII. Издатели Ф. А. Брокгауз и И. А. Ефрон. С.-Петербург, 1898 г. Стр. 311—323.

XXXI

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ЗАКОННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

После открытий Лавуазье понятие о химических элементах и простых телах так укрепилось, что их изучение положено в основу всех химических представлений, а вследствие того взошло и во все естествознание. Пришлось признать, что все вещества, доступные исследованию, содержат очень ограниченное число материально разнородных элементов, друг в друга не превращающихся и обладающих самостоятельною весомою сущностью (см. Вещество и Веса атомов), и что все разнообразие веществ природы определяется лишь сочетанием этих немногих элементов и различием или их самих, или их относительного количества, или при одинаковости качества и количества элементов — различием их взаимного положения, соотношения или распределения (см. Изомерия). «Простыми» телами должно при этом назвать вещества, содержащие лишь один какой-либо элемент, «сложными» — два или более. Но для данного элемента могут существовать многие видоизменения простых тел, ему отвечающих, зависящие от распределения («строения») его частей или атомов, т. е. от того вида изомерии, который называется «аллотропиею». Так углерод, как элемент, является в состоянии угля, графита и алмаза, которые (взятые в чистом виде) дают при сожигании один и тот же углекислый газ и в том же количестве. Для самих же «элементов» ничего подобного неизвестно. Они видоизменениям и взаимным превращениям не подвергаются [1] и представляют, по современным воззрениям, неизменную сущность изменяющегося (химически, физически и механически) вещества, входящую

[1] Весьма, в древности и доныне, распространенное представление о «единой или первичной» материи, из которой слагается все разнообразие веществ, опытом не подтверждено, и все попытки, к сему направленные, оказались его опровергающими. Алхимики верили в превращение металлов друг в друга, доказывали это разными способами, но при проверке все оказалось или обманом (особенно в отношении к производству золота из других металлов), или ошибкою и неполнотою опытного исследования. Однако, нельзя не заметить, что если бы завтра оказалось, что металл А превращается целиком или отчасти в другой металл В, то из этого вовсе не будет еще следовать, что простые тела способны друг в друга превращаться вообще, как, например, из того, что долгое время закись урана считали за простое тело, а она оказалась содержащею кислород и действительный металлический уран, — вовсе не следует делать никакого общего заключения, а можно только в частности судить о бывшей и современной степенях знакомства с ураном, как са-

как в простые, так и в сложные тела. При таком представлении о химических элементах — они оказываются чем то отвлеченным, так как в отдельности мы их не видим и не знаем. К такому почти идеалистическому представлению столь реалистическое знание, как химия, пришло по совокупности всего доныне наблюденного, и если это представление можно отстаивать, то лишь как предмет глубоко укоренившегося убеждения, доныне оказавшегося совершенно согласным с опытом и наблюдением. В этом смысле понятие о химических элементах имеет глубоко-реальное основание во всей науке о природе, так как, например, углерод нигде, никогда, никем и нисколько не превращен в какой-либо другой элемент, тогда как простое тело — уголь превращено в графит и алмаз и, быть может, когда-нибудь можно будет превратить его и в вещество жидкое или газообразное, если удастся найти условия упрощения сложнейших частиц угля. Главное понятие, с которым возможно приступить к объяснению периодической законности, состоит именно в коренном различии представлений об *элементах* и о простых телах. Углерод — элемент, нечто неизменное, содержащееся как в угле, так и в углекислом газе или в светильном, как в алмазе, так и в массе изменчивых органических веществ, как в известняке, так и в дереве. Это — не конкретное тело, а весомое (материальное) вещество с суммою свойств. Как в парах воды или в снеге нет конкретного тела — жидкой воды, а есть то же весомое вещество с суммою ему одному принадлежащих свойств, так и во всем углеродистом содержится материально-однородный углерод: не уголь,

---

мостоятельным элементом. С этой точки зрения должно взглянуть и на оповещенное Емменсом (Stephen — H. Emmens) превращение мексиканского серебра отчасти в золото (май—июнь 1897 г.), *если справедливость наблюдений оправдается* и Argentaurum не окажется подобным алхимистическим оповещениям подобного же рода, не раз бывшим и также прикрывавшимся покровом секрета и денежного интереса. Что холод и давление могут содействовать перемене строения и свойств— давно известно, хотя бы по примеру олова Фрицше, но нет фактов, позволяющих предполагать, что изменения эти идут столь глубоко и доходят не до строения частиц, а до того, что ныне считается атомами и элементами, а потому утверждаемое Емменсом превращение (хотя бы и постепенное) серебра в золото будет оставаться сомнительным и малозначущим даже в отношении к серебру и золоту, пока, во-первых, «секрет» не будет настолько раскрыт, что опыт может быть всеми воспроизведен, и во-вторых, пока обратный переход (при накаливании и уменьшении давления?) золота в серебро не будет установлен, или пока не будет установлена фактическая его невозможность или трудность. Легко понять, что переход спирта и углекислоты в сахар труден, хотя обратный идет легко, потому что сахар бесспорно сложнее спирта и углекислоты. И мне кажется очень мало вероятным переход серебра в золото, если обратно — золото не будет переходить в серебро, потому что атомный вес и плотность золота чуть не в два раза более, чем серебра, из чего должно, по всему известному в химии, заключить, что если серебро и золото произошли из одного материала, то золото сложнее серебра и должно превращаться в серебро легче, чем обратно. Поэтому я думаю, что г. Емменсу для убедительности не только следовало бы раскрыть «секрет», но и попробовать, да и показать, если можно, превращение золота в серебро, тем более, что при получении из дорогого металла другого, в 30 раз более дешевого, денежные интересы будут, очевидно, на далеком плане, а интересы правды и истины окажутся явно на первом, теперь же дело представляется, на мой взгляд, с обратной стороны.

Д. Менделеев (Окт., 1897).

а именно углерод [1] Простые тела суть вещества, содержащие только один какой-либо элемент, и понятие о них становится прозрачно-ясным только тогда, когда признается укрепившееся представление об атомах и частицах или молекулах, из которых слагаются однородные вещества, при чем понятию об элементе отвечает атом, а простому телу — частица. Простые тела, как и все тела природы, составлены из частиц: вся их разница от сложных тел состоит лишь в том, что частицы сложных тел содержат разнородные атомы двух или многих элементов, а частицы простых тел — однородные атомы данного элемента. [2] Все, что излагается далее, должно относить именно к элементам, т. е., напр., к углероду, водороду и кислороду, как составным частям сахара, дерева, воды, угля, кислородного газа, озона и т. п., но не простым телам, элементами образуемым. При этом, очевидно, является вопрос: как же можно находить какую-либо реальную законность в отношении к таким предметам, как элементы, существующие лишь как представления современных химиков, и что же реально осуществимое можно ожидать как следствие из расследования каких-то отвлеченностей? [3] Действительность отвечает на подобные вопросы

---

[1] Здесь термин (слово, название) ясно выражает различие понятий об угле и углероде или о простом теле и элементе, но для многих других элементов (даже для всех почти иных) этого различия терминов не существует. Так, водородом называют как простое газообразное тело, так и элемент, содержащийся в воде и в массе других жидких, газообразных и твердых сложных тел. Можно думать, что современем это несовершенство языка будет исправлено.

[2] Очевидно, что частицы только простых тел могут содержать по одному атому, у сложных же всегда 2 или более атома в частице. Это оправдывается наблюдениями над плотностями пара, теплоемкостью и т. п., но развитие этого завело бы далеко.

[3] Такие понятия крайнего или материалистического позитивизма, ложно нередко приписываемого естествоиспытателям, опровергаются, между прочим, чисто реальными следствиями, вытекающими из периодического закона, оперирующего над воображаемыми элементами, и в этом отношении периодический закон имеет свое значение тем более, что все его дело ново исторически и касается такого реалистического предмета, какова вся современная химия, где на каждом шагу осуществляются переходы от чисто отвлеченных представлений к чисто реальному получению веществ со всеми аттрибутами материальной конкретности. Здесь повторяется в сущности то же, что в геометрии или математике вообще: объект, напр., круг, эллипсис или ряд чисел чисто отвлеченный, а результат работы над этими отвлеченностями чисто материальный и конкретно оправдывается над явлениями астрономическими, механическими и т. п. В этом сочетании идеально-отвлеченного с реально-материальным и должно искать объяснения того, что физико-математическая область знаний занимает ныне глубочайшие умы и захватывает все более и более широкие области и кругозоры. Здесь впервые сочетались, без искусственного эклектизма, идеализм с материализмом, отвлеченность с конкретностью, монархически-общее с демократически-частным, стоицизм с эпикурейством, и все совершающееся показывает, что в этом направлении последует безграничное дальнейшее развитие. Упреки крайних идеалистов в материализме естествознания — парализуются упреками тому же естествознанию со стороны крайних материалистов — в отвлеченности всех исходных точек наших знаний о природе. А несомненные успехи в познании и покорении природы, вместе со скромным трудолюбием искателей истины и с их откровенным изложением всех путей, для того применяемых, ведут к всеобщему признанию и расширению области приложения способов, применяемых современным естествознанием.

Д. Менделеев.

с полною ясностью: отвлечения, если они правдивы (содержат элементы истины) и соответствуют реальности, могут служить предметом точно такого же исследования, как и чисто материальные конкретности. Так химические элементы, хотя суть отвлеченности, подлежат расследованию совершенно такому же, как простые или сложные тела, которые можно накалить, взвесить и вообще подвергать прямому наблюдению. Сущность дела здесь в том, что у химических элементов, на основании опытного исследования простых и сложных тел, ими образуемых, открываются свои индивидуальные свойства и признаки, совокупность которых и составляет предмет исследования. Мы и обратимся теперь к перечислению *некоторых* из особенностей, принадлежащих химическим элементам, чтобы затем показать периодическую законность химических элементов.

Свойства химических элементов должно разделить на качественные и количественные, хотя бы первые из них и сами по себе подлежали измерению. К числу качественных прежде всего принадлежит свойство образовать кислоты и основания. Хлор может служить образцом первым, так как и с водородом, и с кислородом образует явные кислоты, способные с металлами и основаниями давать соли, начиная с первообраза солей — поваренной соли. Натрий же поваренной соли NaCl может служить образцом элементов, дающих только основания, так как кислотных окислов с кислородом он не дает, образуя или основание (окись натрия), или перекись, обладающую характерными признаками типической перекиси водорода. Все элементы суть более или менее кислотные или основные, с явными переходами от первых ко вторым. Это качественное свойство элементов электрохимики (с Берцелиусом во главе) выразили, отличив электроотрицательные элементы, подобные хлору, от электроположительных, сходных с натрием, на основании того, что первые при разложении током являются на аноде, а вторые на катоде. То же качественное различие элементов выражается отчасти и в различении металлов и металлоидов, так как основные элементы относятся к числу таких, которые в виде простых тел дают настоящие металлы, а кислотные элементы образуют в виде простых тел металлоиды, не имеющие вида и механических свойств настоящих металлов. Но во всех этих отношениях не только невозможно прямое измерение, позволяющее устанавливать последовательность перехода от одних свойств к другим, но и нет резких различий, так что есть элементы в том или ином отношении переходные или такие, которые можно отнести и в тот, и в другой разряд. Так алюминий, по внешнему виду явный металл, отлично проводящий гальванический ток, в своем единственном окисле Al^2O^3 (глинозем) играет роль то основную, то кислотную, так как соединяется и с основаниями (напр., Na^2O, MgO и др.), и с кислотными окислами, например, образуя серноглиноземную соль $Al^2(SO^4)^3 = Al^2O^33SO^3$; и в том, и в другом случае он обладает слабо выраженными свойствами. Сера, образуя несомненный металлоид, во множестве химических отношений сходна с теллуром, который по внешним качествам простого тела всегда относился к металлам. Такие случаи, очень многочисленные, придают всем качественным

признакам элементов некоторую степень шаткости, хотя и служат к облегчению и, так сказать, оживлению всей системы знакомства с элементами, указывая в них признаки индивидуальности, позволяющей предугадывать еще не наблюденные свойства простых и сложных тел, образующихся из элементов. Эти сложные индивидуальные особенности элементов придавали чрезвычайный интерес открытию новых элементов, не позволяя никоим образом сколько-нибудь предвидеть сумму физических и химических признаков, свойственных веществам, ими образуемым. Все, чего можно было достигать при изучении элементов, ограничивалось сближением в одну группу наиболее сходных, что уподобляло все это знакомство с систематикою растений или животных, т. е. изучение было рабским, описательным и непозволяющим делать какие-либо предсказания по отношению к элементам, еще не бывшим в руках исследователей. Ряд иных свойств, которые мы назовем количественными, выступил в надлежащем виде для химических элементов только со времени Лорана и Жерара, т. е. с 50-х годов текущего столетия, когда была подвергнута исследованию и обобщению способность взаимного реагирования со стороны состава частиц и укрепилось представление о двуобъемных частицах, т. е. о том, что в парообразном состоянии, пока нет разложения, всякие частицы (т. е. количества веществ, вступающие в химическое взаимодействие между собою) всех тел занимают такой же объем, какой занимают два объема водорода при той же температуре и том же давлении.

Не входя здесь в изложение и развитие начал, укрепившихся при этом, ныне общепринятом представлении, достаточно сказать, что с развитием унитарной или частичной химии в последние 40 или 50 лет получилась твердость, прежде не существовавшая, как в определении атомных весов (см. Вес атомов) элементов, так и в определении состава частиц простых и сложных тел, ими образуемых, и стала очевидною причина различия свойств и реакций обыкновенного кислорода O^2 и озона O^3, хотя оба содержат только кислород, как и разность маслородного газа (этилена) C^2H^4 от жидкого цетена $C^{16}H^{32}$, хотя оба содержат на 12 весовых частей углерода по 2 весовых части водорода.

В эту многознаменательную эпоху химии выступило в ней для каждого хорошо обследованного элемента два более или менее точных количественных признака или свойства: вес атома и тип (форма) состава частиц соединений, им образуемых, хотя ничто не указывало еще ни на взаимную связь этих признаков, ни на соотношение их с другими, особенно качественными, свойствами элементов. Вес атома, свойственный элементу, т. е. неделимое, наименьшее относительное количество его, входящее в состав частиц всех его соединений, особенно был важен для изучения элементов и составлял их индивидуальную характеристику, пока чисто эмпирического свойства, так как для определения атомного веса элемента надобно узнать не только эквивалент или относительный весовой состав некоторых его соединений с элементами, вес атома которых известен из иных опре-

делений, или условно принят известным, [1] но и определить (по реакциям, плотностям паров и т. п.) частичный вес и состав хоть одного, а лучше многих из соединений, им образуемых. Этот путь опыта столь сложен, длинен и требует такого совершенно очищенного и тщательно изученного материала из числа соединений элемента, что для многих, особенно для редких в природе элементов, при отсутствии особо понудительных причин, оставалось много сомнений относительно истинной величины атомного веса, хотя весовой состав (эквивалент) некоторых соединений их и был установлен; таковы, напр., были уран, ванадий, торий, бериллий, церий и др. При чисто эмпирическом значении веса атома не было и особого интереса углубляться в этот предмет для элементов, редко подвергаемых исследованию, тем не менее для большой массы обыкновеннейших элементов величины атомных весов можно было уже в начале 60-х годов считать твердо установленными, особенно после того, как Канницаро твердо установил для многих металлов, напр., Ca, Ba, Zn, Fe, Cu и т. п., явное их отличие от K, Na, Ag и т. п., показав, что частицы, напр., хлористых соединений первых из них содержат вдвое более хлора, чем вторых, т. е. что Ca, Ba, Zn и т. д. дают $CaCl^2$, $BaCl^2$ и т. д., т. е. двуатомны (двуэквивалентны или двувалентны), тогда как K, Na и т. п. одноатомны (одноэквивалентны), т. е. образуют KCl, NaCl и т. п. В эпоху около средины текущего столетия вес атома элементов послужил уже одним из признаков, по которым стали сличать сходственные элементы групп, напр.:

Галоиды:	Аналоги кислорода:	Щелочные металлы:
Фтор . . . F = 19	Кислород . O = 16	Натрий . . Na = 23
Хлор . . . Cl = 35,5	Сера . . . S = 32	Калий . . K = 39
Бром . . . Br = 80	Селен . . . Se = 78	Рубидий . . Rb = 85
Иод . . . J = 127	Теллур . . Te = 126	Цезий . . . Cs = 132

Другой из важнейших количественных признаков элементов представляет состав частиц высших соединений, им образуемых. Здесь более простоты и ясности, потому что Дальтонов закон кратных отношений (или простоты и цельности числа атомов, входящих в состав частиц) уже заставляет ждать только немногих чисел, и разобраться в них было легче. Обобщение выразилось в учении об атомности элементов или их валентности. Водород есть элемент одноатомный, ибо дает по одному соединению HX с другими одноатомными же элементами, представителем которых считался хлор, образуя HCl. Кислород двуатомен, потому что дает H^2O или соединяется вообще с двумя X, если под X подразумевать одноатомные элементы. Так получают HClO, Cl^2O и т. д. В этом смысле азот считается трехатомным, так как дает NH^3, NCl^3; углерод четырехатомным, потому что образует CH^4,

[1] Прежде за такой принимали водород, которого вес атома условно приняли равным 1, а ныне, как мы и придерживаемся далее, принято, ради некоторых удобств, считать вес атома кислорода равным 16, при чем H = 1,008.

CO^2 и т. д. Сходные элементы одной группы, напр., галоиды, дают и сходные частицы соединений, т. е. имеют одну и ту же атомность. Чрез все это изучение элементов очень сильно двинулось вперед. Но было немало трудностей разного рода. Особую трудность представили соединения кислорода, как элемента двуатомного, способного замещать и удерживать X^2, в силу чего совершенно понятно образование Cl^2O, $HClO$ и т. п. соединений с одноатомными элементами. Однако, тот же кислород дает не только $HClO$, но и $HClO^2$, $HClO^3$ и $HClO^4$ (хлорная кислота), точно так же как не только H^2O, но и H^2O^2 (перекись водорода). Для объяснения пришлось признать, что кислород, в силу своей двуатомности, обладая двумя сродствами (как говорят), способен втиснуться в каждую частицу и встать между всякими двумя атомами, в нее входящими. Трудностей при этом получилось много, но остановимся на двух, по моему, важнейших. Во-первых, оказалась как бы грань O^4 для числа кислородных атомов, входящих в частицу, а этой грани нельзя ждать на основании допущенного. Притом, приближаясь к грани, получались часто соединения не менее, а более прочные, чего уже вовсе нельзя допустить при представлении о втиснутых атомах кислорода, так как чем более их взойдет, тем вероятнее было иметь непрочность связей. А между тем $HClO^4$ прочнее $HClO^3$, эта последняя прочнее $HClO^2$ и $HClO$, тогда как HCl опять тело химически очень прочное. Грань же O^4 выступает в том, что водородным соединениям разной атомности:

$$HCl,\ H^2S,\ H^3P \text{ и } H^4Si$$

отвечают высшие кислородные кислоты:

$$HClO^4,\ H^2SO^4,\ H^3PO^4 \text{ и } H^4SiO^4,$$

в которых одинаково содержатся четыре атома кислорода. Из этого даже выходит тот неожиданный вывод, что, считая H — одно-, а O — двуатомными элементами, по кислороду способность к соединению выходит обратная, чем по водороду, так как безводные окислы, отвечающие выше написанным кислотам, суть:

$$Cl^2O^7,\quad S^2O^6,\quad P^2O^5 \text{ и } Si^2O^4,$$
$$\text{или} \qquad\qquad SO^3 \qquad\qquad SiO^2,$$

т. е. по мере того как у элементов увеличивается свойство удерживать атомы водорода или возрастать в атомности, уменьшается способность удерживать кислород; хлор, так сказать, одноатомен по водороду и семиатомен по кислороду, а фосфор или аналогический с ним азот трехатомен в первом смысле, а во-втором — пятиатомен, что видно и по другим соединениям, например NH^4Cl, $POCl^3$, PCl^5 и т. п. Во-вторых, все, что мы знаем, явно указывает на глубочайшее различие в присоединении кислорода (втискивании его, судя по представлению об атомности элементов) в том случае, когда образуется перекись водорода, от того, когда происходит, напр., из H^2SO^3 (сернистая кисл.), серная кислота H^2SO^4, хотя H^2O^2 отличается от H^2O точно

также атомом кислорода, как H^2SO^4 от H^2SO^3, и хотя раскислители в обоих случаях переводят высшую степень окисления в низшую. Разность в отношении к реакциям, свойственным H^2O^2 и H^2SO^4, особенно выступает по той причине, что серной кислоте отвечает своя перекись (надсерная кислота, аналог которой надхромовая недавно изучена Wiede и содержит, по его данным, H^2CrO^5), обладающая совокупностью свойств перекиси водорода. Значит, есть существенная разность в способе присоединения кислорода в «солеобразных» окислах и настоящих перекисях (о чем см. далее) и, значит, простым втискиванием атомов кислорода между другими выражать все случаи присоединения кислорода недостаточно, а если выражать, то скорее всего это следует применять к перекисям, а не к образованию, так сказать, нормальных соединений кислорода, приближающихся к RH^nO^4, где n—число атомов водорода, не бывает более 4, как и число атомов кислорода в кислотах, содержащих один атом элементов R. Приняв сказанное во внимание и означая вообще через R атом элементов, вся совокупность сведений о солеобразных окислах приводится к тому выводу, что число самостоятельных форм или видов окислов очень не велико и ограничивается следующими восемью:

R^2O, напр., K^2O, Ag^2O.
R^2O^2 или RO, напр., CaO, FeO.
R^2O^3, напр., Al^2O^3, N^2O^3.
R^2O^4 или RO^2, напр., CO^2, SiO^2.
R^2O^5, напр., N^2O^5, P^2O^5.
R^2O^6 или RO^3, напр., SO^3, CrO^3.
R^2O^7, напр., Cl^2O^7, Mn^2O^7.
R^2O^8 или RO^4, напр., OsO^4, RuO^4.

Эта стройность и простота форм окисления вовсе не вытекает из учения об атомности элементов в его обычной форме (при определении атомности по соединению с H или Cl) и есть дело прямого сличения кислородных соединений самих по себе. Вообще учение о постоянной и неизменной атомности элементов заключает в себе трудности и несовершенства (ненасыщенные соединения, подобные CO, пересыщенные, подобные JCl^3, соединения с кристаллизационною водою и т. п.), но оно в двух отношениях имеет и поныне, важное значение, а именно с ним достигнута простота и стройность выражения состава и строения сложных органических соединений, и в отношении к выражению аналогии сродственных элементов, так как атомность, по чему бы ее ни считали (или состав частиц сходственных соединений), в таком случае оказывается одинаковою. Так, напр., сходные между собою во многом ином галоиды или же металлы данной группы (щелочные, напр.) оказываются всегда обладающими одинаковою атомностью и образующими целые ряды сходных соединений, так что существование этого признака есть уже до некоторой степени указатель аналогии.

Чтобы не усложнять изложения, мы оставим перечисление других качественных и количественных свойств элементов (напр., изоморфизма, теплот соединений, показателей преломления и т. п.) и прямо обратимся к изложению периодического закона, для чего остановимся: 1) на сущности закона, 2) на его истории и приложении к изучению химии, 3) на его оправдании при помощи вновь открытых элементов, 4) на приложении его к определению величины атомных весов и 5) на некоторой неполноте существующих сведений.

I. *Сущность периодической законности.* Так как из всех свойств химических элементов атомный их вес наиболее доступен для численной точности определения и для полной убедительности, то исходом для нахождения законности химических элементов всего естественнее положить веса атомов, тем более, что в весе (по закону сохранения масс) мы имеем дело с неуничтожаемым и важнейшим свойством всякой материи. Закон есть всегда соответствие переменных, как в алгебре функциональная их зависимость. Следовательно, имея для элементов атомный вес как одну переменную, для отыскания закона элементов следует брать иные свойства элементов, как другую переменную величину, и искать функциональной зависимости. Взяв многие свойства элементов, напр., их кислотность и основность, их способность соединяться с водородом или кислородом, их атомность или состав их соответственных соединений, теплоту, выделяемую при образовании соответственных, напр., хлористых соединений, даже их физические свойства в виде простых или сложных тел сходного состава и т. п., можно подметить периодическую последовательность в зависимости от величины атомного веса. Для того, чтобы это выяснить, приведем сперва простой список всех, хорошо ныне [1] известных опре-

[1] Не помещены мною, по сомнительности данных (напр., для тербия) или по причине неуверенности в самом существовании отдельных элементов (особенно это относится к различию неодимия от празеодимия, которые отвечают обыкновенно признаваемому дидимию), следующие элементы из числа указанных в своде Кларка:

Неодимий	140,80
Празеодимий	143,60
Самарий	150,26
Гадолиний	156,76
Тербий	160,00
Эрбий	166,32
Тулий	170,70

Все эти очень редкие и трудно выделяемые элементы по величине их атомного веса помещаются между церием и иттербием, также редкими, но лучше изученными элементами. В отношении к ним, сверх всего прочего (особенно же: самостоятельности, т. е. отсутствия смешений), подлежит сомнению и самый состав окислов R^2O^3, так как он, и то лишь по периодической законности, установлен только для след. редких элементов: Ce, Y, La и Yb и распространять этот вывод на все другие преждевременно. По отношению же к аргону и гелию, также не приведенным в таблице, должно заметить, во-первых, что и Кларк не дает для них атомного веса в своем своде, во-вторых, что оба они, хотя несомненны в отношении существования (Ревелей и Рамзай), до сих пор не введены ни в одно соединение, без чего нельзя говорить о весе атомов, и в третьих — для них, по плотности газа, известен лишь частичный вес: аргона около $2 \cdot 19{,}9$, а гелия около $2 \cdot 2{,}1$, а потому, считая

делений атомного веса элементов, руководясь недавним сводом, сделанным F. W. Clarke («Smithsonian Miscellaneous Collections» 1075, «A recalculation of the atomic weights», Вашингтон, 1897, стр. 364), так как его ныне должно считать наиболее достоверным и содержащим все лучшие и новейшие определения. При этом примем, вместе с большинством химиков, условно атомный вес кислорода равным 16. Подробное исследование «вероятных» погрешностей показывает, что примерно для половины приведенных результатов погрешность чисел менее 0,1%, но для остальных она доходит до нескольких десятых, а для иных, быть может, и до процентов. Все атомные веса приведены по порядку их величины.

Ряды	O = 16	Ат. веса	Ряды	O = 19	Ат. веса
1	Водород . . H	1,008		Железо . . Fe	56,02
	Литий . . . Li	7,03		Кобальт . . Co	58,93[1]
	Бериллий, Gl или Be	9,08		Никкель . . Ni	58,69[1]
2	Бор . . . . B	10,95		Мед . . . . Cu	63,60
	Углерод . . C	12,01		Цинк . . . Zn	65,41
	Азот, Az или N	14,04		Галлий . . Ga	69,91
	Кислород . O	16	5	Германий . Ge	72,48
	Фтор . . . F	19,06		Мышьяк . . As	75,01
	Натрий . . Na	23,05		Селен . . . Se	79,02
	Магний . . Mg	24,28		Бром . . . Br	79,95
	Алюминий . Al	27,11			
3	Кремний . . Si	28,40		Рубидий . . Rb	85,43
	Фосфор . . P	31,02		Стронций . Sr	87,61
	Сера . . . . S	32,07		Иттрий . . Y	89,02
	Хлор . . . Cl	35,45	6	Цирконий . Zr	90,40
	Калий . . . K	39,11		Ниобий, Cb или Nb	93,73
	Кальций . . Ca	40,07		Молибден . Mo	95,99
	Скандий . . Sc	44,12			
4	Титан . . . Ti	48,15			
	Ванадий . . V	51,38		Рутений . . Ru	101,68
	Хром . . . Cr	52,14		Родий . . . Rh	103,01
	Марганец . Mn	54,99		Палладий . Pd	106,36

(на основании данных о физических свойствах), что в частицах аргона и гелия содержится по одному атому, можно полагать их атомный вес равным: для аргона 39,8 и для гелия 4,2, но полной уверенности в этом быть не может, пока не будут получены их соединения, и до тех пор нет никакого основания входить в ближайшее обсуждение места этих элементов в среде других и этим способом усложнять изложение периодической законности. *Д. Менделеев.*

[1] Периодическая законность дает повод утверждать, что атомный вес кобальта менее, чем никкеля, но большинство существующих определений, показывая что атомные веса Co и Ni очень близки, все же заставляют доныне приписывать кобальту несколько больший вес атома. Можно однако полагать, что способы отделения и приемы для определения состава не довольно доныне точны и что более точные определения дадут для Co меньший вес, чем для Ni.

Ряды		О = 16	Ат. веса
7	Серебро	Ag	107,92
	Кадмий	Cd	111,95
	Индий	In	113,85
	Олово	Sn	119,05
	Сурьма	Sb	120,43
	Теллур	Te	127,49[1]
	Иод	J	126,85
Часть 8 ряда	Цезий	Cs	132,89
	Барий	Ba	137,43
	Лантан	La	138,64
	Церий	Ce	140,20
Часть 10 ряда	Иттербий	Yb	173,19
	Тантал	Ta	182,84
	Вольфрам	W	184,83
	Осмий	Os	190,99
	Иридий	Ir	193,12
	Платина	Pt	194,89
Часть 11 ряда	Золото	Au	197,23
	Ртуть	Hg	200,00
	Таллий	Tl	204,15
	Свинец	Pb	206,92
	Висмут	Bi	208,11
Часть 12 ряда	Торий	Th	232,63
	Уран	U	239,59

В этом сопоставлении уже намечена периодическая законность, и она выражена в рядах, каждый из которых содержит до некоторой степени явное периодическое повторение одних и тех же количественных и качественных свойств элементов, особенно примечаемое тогда, когда взяты целые периоды (большие), содержащие один четный ряд и следующий за ним нечетный. Так, ряд 2-ой начинается Li-металлом щелочным и в соединении с рядом 3-м образует период, кончающийся галоидом Cl с явно кислотными свойствами представителя металлоидов.

Точно так же в следующем большом периоде, содержащем 4-й и 5-й ряды, началом служит щелочной металл K, а концом галоид Br; в периоде, содержащем 6 и 7 ряды, опять в начале щелочной металл Rb, а в конце галоид иод. Следующий период, начинаясь опять явно щелочно-металлическим цезием, очевидно не полон, а в следующих периодах известны лишь некоторые средние элементы, но ни начальные щелочные металлы, ни конечные галоиды неизвестны. Если взять один из полных периодов (напр. 4 и 5 ряды), начинающийся калием и кончающийся бромом, то можно здесь подметить прежде всего содержание двух рядов с возрастающею, судя по кислородным соединениям, атомностью входящих элементов. При том это возрастание, по отношению к кислороду, идет в каждом ряде совершенно

[1] Точно так же как для Ni и Co, для теллура и иода периодическая законность заставляет ждать, при новых, более точных определениях, что атомный вес теллура будет менее, чем иода. Вероятнее всего, доныне, как и утверждает Браунер, что в теллуре есть поныне не отделенная подмесь элемента с большим атомным весом, но нельзя также не высказать пожелания, чтобы атомный вес иода был вновь проверен, что быть может поведет к необходимости увеличения его атомного веса.

последовательно для *высших солеобразных окислов*, напр., для 4 и 5 рядов:

K^2O	Ca^2O^2 или CaO	Sc^2O^3	Ti^2O^4 или TiO^2	V^2O^5	Cr^2O^6 или CrO^3	Mn^2O^7
Cu^2O	Zn^2O^2 или ZnO	Ga^2O^3	Ge^2O^4 или GeO^2	As^2O^5	Se^2O^6 или SeO^3	Br^2O^7

Вообще в каждом ряде:							
Группы	I	II	III	IV	V	VI	VII
Высшие солеобр. окисли	R^2O	R^2O^2	R^2O^3	R^2O^4	$R\,O^5$	R^2O^6	R^2O^7

В первых группах—основания, в последних—кислоты, в середине промежуточные по характеру, слабо-основные и слабо-кислотные окислы, примером которых лучше всего могут служить ZnO и TiO^2. Важнее всего обратить внимание на повторение свойств в рядах и периодах и на существование в более полных из периодов между четным рядом и следующим нечетным 3-х элементов, относимых к VIII группе. Таковы Fe, Co и Ni между 4 и 5 рядом, Ru, Rh и Pd между 6 и 7 рядами и Os, Ir и Pt между 10 и 11 рядами. Таким образом сущность дела выразится таблицею периодической системы:

Группы:						
I	Li	K	Rb	Cs	—	—
II	Be	Ca	Sr	Ba	—	—
III . . .	B	Sc	Y	La	Yb	—
IV	C	Ti	Zr	Ce	—	Th
V	N	V	Nb	Di?	Ta	—
VI	O	Cr	Mo	—	W	U
VII	F	Mn	—	—	—	—
VIII . . .	—	Fe	Ru	—	Os	—
VIII . . .	—	Co	Rh	—	Ir	—
VIII . . .	—	Ni	Pd	—	Pt	—
I . H . .	Na	Cu	Ag	—	Au	—
II	Mg	Zn	Cd	—	Hg	—
III	Al	Ga	In	—	Tl	—
IV	Si	Ge	Sn	—	Pb	—
V	P	As	Sb	—	Bi	—
VI	S	Se	Te	—	—	— [1]
VII	Cl	Br	J	—	—	—

[1] Вид или форма расположения элементов по периодической законности может быть изменяема до чрезвычайности, располагая элементы по поверхности цилиндра, по спирали, по ломаной или зубчатой линии и т. п. Тот вид расположения, который приведен здесь, есть начальный и мне кажется наиболее простым и наглядным. Вообще, ради сокращения изложения, в этой статье приведено лишь главнейшее из относящегося к периодической законности, у которой ныне есть уже своя большая литература, в которой разбираются многие частности, относящиеся к периодической законности.

Начиная с водорода, первые с наименьшим атомным весом элементы до Na представляют не мало своих особенностей, как примечено давно во всех подобных рядах и сложных тел. Напр., первые члены ряда предельных спиртов $C^nH^{2n+2}O$ будут, при $n = 0$ и $n = 1$, вода H^2O и древесный спирт CH^4O, и в них известно много особенностей. Эти легчайшие элементы, от H до Na, называются типическими, ибо в них выражены, как в образцах и в наиболее ясной форме, все виды и свойства, но и со своими особенностями. Взяв затем остальные элементы, мы видим, что в одной строке, то есть на одном месте в периоде, встречаются ближайшие, давно установленные аналоги, напр., K, Rb и Cs; Ca, Sr и Ba; Cu, Ag и Au; P, As и Sb; S, Se и Te; Cl, Br и J. Следовательно, периодическая законность показывает связь, существующую между ближайшими аналогами, сближает их и вызывает признание не подмечавшихся аналогий, примером которых могут служить аналогии: Hg с Mg, Zn и Cd, V с Nb и Ta, Ce с Zr и Ti, Pt и Pd с Ni, Pb с Sn и т. п. [1] В каждом большом периоде между начальным четным и конечным нечетным рядами помещаются вышеупомянутые элементы VIII группы, где известно 9 элементов: Fe, Co и Ni, Ru, Rh и Pd и Os, Ir и Pt, которые характеризуются особою совокупностью самобытных свойств, для чего достаточно упомянуть, напр., о соединениях Ni и Pt с окисью углерода, о столь характерных двойных синеродистых металлах, как те, которые содержат Fe, Pt и т. п., а особенно о том, что только для элементов этой группы, а именно Os и Ru, известны окислы состава OsO^4. Притом элементы эти во всех отношениях представляют свойства, переходные от последних членов четных рядов к первым членам нечетных, напр., Fe, Co и Ni представляют переход от Cr и Mn к Cu и Zn. Таким образом сопоставление элементов по величине их атомного веса раскрывает или показывает главнейшие их взаимные качественные отношения и аналогии и в то же время отвечает изменению в них способности к соединениям, что видно не только по правильности в составе окислов, но и во множестве других случаев. Напр., по отношению к водороду только в типических элементах 2-го ряда и только в последних группах нечетных рядов существует способность образовать летучие и газообразные соединения, [2] притом в порядке, совершенно отвечающем группам, как видно из примера:

Группы . . .	IV	V	VI	VII	
	CH^4	NH^3	OH^2	FH	
	SiH^4	PH^3	SH^2	ClH	и т. п..

[1] Нам пришлось бы чрезмерно расширить изложение, если бы все замечания подобные здесь сделанным, мы стали подробнее доказывать и развивать. Желающих познакомиться ближе с этими частностями должно отослать к сочинению Д. Менделеева: «Основы химии» (1895).

[2] То же по отношению к образованию металлоорганических соединений, но при сжатости изложения я не могу на этом остановиться. *Д. М.*

чем и обобщается выше упомянутое уменьшение способности к соединению с водородом по мере возрастания способности к соединению с кислородом (напр., Cl по отношению к H одноатомен, а по O—семиатомен). В том же ряде понятий уясняется и образование предельного насыщения кислородом O^4, указанное выше и атомностью не уясняемое. В самом деле, если C дает CO^2, то ее высший гидрат (ортоугольная кислота) и должен иметь состав $C(HO)^4 = CH^4O^4$, а хлор, если дает Cl^2O^7 и HCl, как видно по его месту в периодической системе элементов, то и гидрат высшего окисла будет $ClO^3(OH) = ClHO^4$; то же и для элементов V и VI групп. Такого же рода простота и правильность открываются и для чисто физических свойств и отношений, отвечающих аналогическим соединениям или состояниям элементов. Так, напр., удельные веса (а след. и удельные объемы или частные от деления веса атома на уд. вес) в твердом и жидком виде (не говоря уже о газообразном, потому что он прямо зависит от атомного веса и числа атомов в частице) как для самих простых тел, так и для их аналогических соединений в данном ряде последовательно изменяются по мере изменения атомного веса или при переходе от одной группы к другой; достаточно и одного примера 7-го ряда:

Группы . . .	I	II	III	IV	V	VI	VII
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Уд. вес . . .	10,5	8,6	7,4	7,2	6,7	6,4	4,9
» объем . .	10,3	13	14	16	18	20	26

т. е. по мере постепенного возрастания ат. веса здесь уд. вес явно, но постепенно уменьшается, а уд. объем увеличивается. При переходе же от конечного галоида к начальному (для следующего периода) щелочному металлу (здесь от J к Cs) сразу совершается скачок, а именно, напр. для Cs уд. вес, 2,37, уд. объем 56, т. е. слишком вдвое, чем для иода. Наибольшая плотность и наименьший уд. объем отвечают в периодах элементам VIII группы (Ni, Ru, Os), а между типическими элементами, образующими как бы свой особый период, среднему из элементов, бору (уд. вес 2,5, уд. объем 4,4). Подобная же этой волнообразная (периодическая), если можно так выразиться, зависимость, отвечающая периодической законности, замечается и для иных свойств, напр., для темп. плавления простых тел, для температуры кипения соответствующих (напр., металлоорганических) соединений, для уд. их веса и т. п. физических свойств, прямо определяемых наблюдением и не содержащих уже в себе — как атомность — никаких отвлеченных представлений. Входить здесь в подробности всех этих отношений мне кажется неуместным.

Всю совокупность соотношений, замечаемых при подобных сличениях, можно формулировать в следующем положении: *химические и физические свойства соединений, образуемых элементами, находятся в периодической зависимости от величины атомного веса элементов.* Это и составляет сущность периодической законности. Нельзя при этом не остановить внимания на том, что возрастание атомного веса состоит

в увеличении массы, а при увеличении массы во всех обычных случаях идет все время последовательное изменение (напр., возрастает, при прочих равных обстоятельствах, притяжение, объем и т. п.) в определенную сторону, здесь же это замечается только до известного предела (напр. до перехода от одного периода к другому или до VIII группы в периоде и т. п.), после которого или совершается обратное изменение, или начинается повторение прежнего, как в пиле повторяются зубья и имеются высшие и низшие точки. Эта сторона дела придает периодической законности общий своеобразный интерес новизны и заставляет думать, что замеченная законность может послужить к объяснению природы химических элементов, [1] которые поныне составляют последнюю грань постижения химических превращений.

II. *История и приложение периодической законности.* Первые, но слабо обработанные замечания о связи между величиною ат. веса элементов и свойствами их соединений явились при изучении ат. весов, напр., у Дюма, Гладстона, Кремерса, Петтенкофера, Ленсена, Л. Мейера и др., заметивших правильность изменения ат. веса в группах сходственных элементов. Первые попытки расположить все элементы в ряды по величине их ат. веса встречаются у Шанкуртуа (vis tellurique) и Ньюландса (Law of octavos), но хотя при этом и было подмечено совпадение с известными до тех пор аналогиями, но взаимное соответствие и последовательность групп не служили предметом наблюдения, носившего характер отрывочной неполноты, и все изложение, как всякие первые попытки, было лишено такого значения, чтобы обратить на себя внимание. Только в 1869 г. Д. Менделеев, не имея в виду сопоставлений Шанкуртуа и Ньюландса, а вновь подметив общность соотношения и периодичность зависимости свойств элементов от их веса атомов, в Рус. Химич. Общ. точно формулировал периодический закон, вывел много новых из него следствий и показал такую важность предмета, что к нему обратились многие, а затем полнее развил периодическую законность как в своем сочинении «Основы химии», так и в статьях, помещенных в «Liebig's Annalen» и в «Журнале Рус. Хим. Общества» (1871), где с определенностью вывел необходимость изменить ат. веса Ce, U, Be, In, Y и др., исправить опреде-

[1] Но я, с своей стороны, не могу думать, что периодическая законность служит косвенным подтверждением мысли об единстве материи, т. е. о том, что все элементы суть прочные (в существующих условиях) полимеры или формы равновесия, при разных степенях сгущения, одной и той же первичной материи, так как тогда по мере возрастания веса следовало бы ждать все однообразного изменения свойств, а не повторения их перемены в тех же начальных формах. Объяснения причины периодического закона мы не знаем, но не должно забывать, что с открытия его прошло всего менее 30 лет и что закон тяготения, открытый более 200 лет и имеющий первенствующее значение в естествознании,— еще не объяснен по своему существу. Им пользуются, и пользуются законно, так и периодической законностью можно и должно пользоваться, хотя причина и не ясна. Можно надеяться, что современем она найдется, а пока лучше прилагать усилия к разработке предмета, так как от этого косвенно возрастает вся совокупность познания об элементах, для чего периодическая законность уже и доныне сделала не мало, как отчасти излагается далее.

Д. Менделеев.

ления ат. веса Ti, Os, Ir, Pt, Au и др. и ждать совершенно определенной совокупности свойств от неоткрытых еще элементов, из числа которых особенно остановимся на свойствах тогда неизвестных, а ныне уже полученных аналогов — бора (описанного под названием экабора, а ныне названного скандием), алюминия (ныне называемого галлием) и кремния (ныне германия). То, что касается церия, Менделеев сам проверил, определив его теплоемкость, а затем подтвердил Браунер в Праге, Роско в Англии, Циммерман в Германии, и др. оправдали требуемое периодической законностью и указанное Менделеевым удвоение принятого прежде ат. веса урана. Торпе в Лондоне оправдал требуемый периодической законностью ат. вес титана, а исследования Зейберта, Крюсса, Маллета и др. подтвердили то соображение, вытекавшее из периодической законности, что величина ат. веса в ряде Os, Ir, Pt и Au должна итти возрастая, тогда как прежние данные показывали обратное. Особенное же внимание привлекли к себе исследования, касающиеся величины ат. веса бериллия, и оправдание периодической законности свойствами новооткрытых элементов, о чем говорится далее (III и IV). Вместе с тем стали прилагать периодическую законность к изучению разных свойств простых и сложных тел (от изоморфизма до парамагнитности и теплот соединения) и везде находили оправдание общих начал, законом установленных, т. е. свойства стояли в периодической зависимости от ат. веса элементов, что и повело к общему признанию периодической законности, чему много содействовали труды и статьи особенно Роско, Браунера, Торпе, Лаури, Пиччини и К. Винклера, при чем исходом признания и оправдания периодической законности считалась обыкновенно статья Менделеева, помещенная в «Liebig's Annalen«, Supplementband, VIII, 1871 г., хотя на русском языке все основное, вышеизложенное и явилось ранее, а именно в 1869 и 1870 гг. Вообще периодическая законность, как и всякий иной закон природы, получает вес, значение и силу не с момента его появления и формулирования, а от того только, что его проверка и оправдание придает новый интерес науке, что он дает возможность видеть то, что помимо его остается неизвестным, не отыскиваемым и неожиданным и только тогда, когда ожидаемое по закону оправдывается в действительности, что и случилось с периодической законностью, как показано далее несколько подробнее в двух примерах. [1]

III. *Оправдание периодической законности новооткрытыми элементами.* До периодической законности ничто, кроме прямого опыта, не указывало вперед на необходимость существования каких-либо еще неизвестных элементов, ни тем более — на свойства неизвестных элементов и их соединений. Это было прямым эмпиризмом, как видно, напр., из того, что Rb, Cs, Tl и In, открытые с помощью спектральных

[1] Одним из косвенных доказательств того научного интереса, который доставил за последнее время периодический закон, служит между прочим и то обстоятельство, что сочинение Д. Менделеева «Основы химии», где этот закон развит и приложен ко всем элементам, двукратно издано в переводе на английский язык и переведено на немецкий и французский языки.

исследований, оказались со свойствами совершенно неожидавшимися и заставившими изменить многие из предвзятых мнений, ранее господствовавших, напр., когда тяжелый (удельный вес 11,8), как свинец (уд. вес 11,3), таллий оказался дающим в воде растворимую закись Tl^2O, гидрат которой TlHO многим напоминает щелочи. С периодической законностью дело сильно изменилось, так как, во-первых, в системе элементов оказались сразу такие промежутки между известными элементами, заполнения которых должно было ждать при помощи вновь открываемых элементов, а во-вторых — и это всего важнее — для этих неизвестных элементов, судя по их месту в системе, должно было ждать не только определенных атомных весов и данных окислов и др. соединений, но и совершенно ясно предвидимых свойств для множества их соединений. Свойства эти легко выводить на основании периодической законности для неизвестных элементов, если они окружены уже известными. Так, в 1869 г., когда был установлен периодический закон, не было известно элемента, ныне называемого германием, в IV группе 5-го ряда. Его место пустовало так же, как и место рядом с ним в III группе. Означим их X_3 = Ea и X_4 = Es.

	3.	5.	7.
II	Mg = 24	Zn = 65	Cd = 112
III	Al = 27	Ea	In = 114
IV	Si = 28	Es	Sn = 119
V	P = 31	As = 75	Sb = 120

Из простого сопоставления видно: 1) что Ea (экаалюминий = ныне галлий) и Es (экасилиций = ныне германий) должны иметь атомные веса около 68 — 73, а именно, Ea около 68—70 и Es около 72; 2) что Ea, окисляясь, даст Ea^2O^3 окись, сходную с Al^2O^3 и In^2O^3 со слабым основным характером и со способностью давать квасцы, а Es даст окись EsO^2 еще более слабо основную со слабо кислотными признаками, среднюю по свойствам между SiO^2 и SnO^2 или между Ea^2O^3 и As^2O^5; 3) что так как удельные веса Zn (7,1) и As (5,65), а также Al (2,6) и In (7,1), равно как Si (2,3) и Sn (7,2) хорошо известны, то удельный вес Ea (ныне галлия) должен быть около 6,0 (оказался 5,96), хотя сперва Лекок де-Буабодран утверждал, что в действительности по опыту меньше, что зависело от подмеси натрия, [1] и Es (ныне германия) около 5,5 (оказался, по Винклеру — 5,47, т. е. точь-в-точь ожидаемый); 4) что Es будет давать жидкое, летучее хлористое соединение $EsCl^4$, кипящее около 100° с удельным весом при 0° около 1,9, на основании свойств $SiCl^4$ и $SnCl^4$, что окись EsO^2 должна иметь удельный вес около 4,7, легко образовать метагидрат, растворяться

[1] Если бы не было указания периодической законности, так бы и считалось долго, что галлий имеет удельный вес 4,7, как было определено сперва, потому что ничто бы не побуждало проверять трудное получение и выделение галлия. Закон природы здесь, как и в массе иных случаев, указывает неверность, нередко существующую в «фактах», которые, в сущности, такие же, «сделанные» (от factum est) данные, как и законы природы.

в кислотах, вообще быть близкою к TiO^2 и т. д. Не видя и ничего не испытывая в лаборатории, можно таким образом иметь полное понятие о свойствах таких элементов, которых еще никто не имел под руками, и в 1871 г. этим способом были указаны в подробностях свойства трех элементов, которые все затем были открыты и ныне известны под именами: 1) галлия Ga, открытого во Франции в 1875 г. Лекок де Буабодраном в цинковой обманке из Пиеррфита и тождественного с ожидавшимся экаалюминием; 2) скандия Sc, открытого Нильсоном в Швеции в 1879 г. между церитановыми металлами и оказавшегося равным предугаданному экабору; 3) германия Ge, извлеченного в 1886 г. К. Винклером во Фрейберге, в Германии, из саксонского минерала аргиродита и оказавшегося в точности воспроизводящим предвиденный экасилиций. Во всех трех случаях предвиденные по периодическому закону свойства совершенно подтвердились, и этим путем периодическая законность в сравнительно краткое время совершенно оправдалась. Здесь нельзя не указать на то, что для неизвестных элементов, вблизи или, так сказать, вокруг которых нет известных, нельзя бывает так подробно предвидеть свойства, как это оказалось возможным для Ge, Ga и Sc. Можно, напр., сказать, что при открытии галоида X с атомным весом большим, чем иод, он все же будет образовать KX, KXO^3 и т. п., что его водородное соединение HX будет газообразной, очень непрочною кислотою, что атомный вес будет или около 170 или около 215, но ни для галоида из 9-го ряда, ни для галоида из 11-го ряда нельзя уже предвидеть многие подробности свойств, так как тут близко нет хорошо известных элементов. Далее можно думать, что в том перьом ряде, где ныне известен лишь водород, будут открыты свои элементы, так же как в VIII группе между F и Na, но здесь не только край системы, но и типические элементы, а потому можно ждать своеобразия и особенностей. Быть может, недавно (1895) открытые гелий и аргон (Релей и Рамзай) отвечают указанным местам, но так как до сих пор не удалось ввести ни один из них в соединения, то всякие суждения о их отношении к другим элементам ныне должно считать преждевременными, тем более, что и вес атома их нельзя считать совершенно уверенно установленным.

IV. *Приложение периодической законности к определению величины атомного веса.* Аналитические исследования состава соединений данного элемента Z могут дать только эквивалент его в различных формах или степенях его окисления или вообще соединения, но ничего не могут дать по отношению к величине атомного веса, т. е. наименьшего числа эквивалентов, входящих в частицы элемента. Особенно ясно это, когда Z дает не одну, а несколько степеней окисления или форм соединения с O, Cl и др. Так железо дает с 16 весовыми частями кислорода или закись, содержащую 56 вес. частей железа, или окись с 37,33 част. железа, или ангидрид железной кислоты с 18,67 железа, а потому сравнительно с 1 вес. частью водорода (судя по составу воды) эквивалент железа в первом случае 28, во втором 18,67, в третьем 9,33. Сколько же эквивалентов разного рода содержится в атоме же-

леза? Ответ дают: изоморфизм, плотность паров, теплоемкость и аналогии, что здесь не уместно рассматривать и что приводит для железа, напр., к тому, что за его атомный вес необходимо признать 56, т. е. два эквивалента первого рода, 3 — второго и 6 эквивалентов третьего рода. Когда открывается новый элемент — эквивалент узнается сравнительно легко, дело же определения веса атома, как очень трудное и требующее многих сведений, решается часто наугад, по случайным наблюденным сходствам, а потому в эпохе появления периодической законности еще много элементов, эквиваленты которых были более или менее хорошо известны, имели очень сомнительные атомные веса. Сюда относились в 1869 г. не только столь редкие элементы, как La, Di, Y и их спутники, но и Be, In, Ce, Th, V, Nb и U, для которых состав, свойства, реакции и формы соединений были, однако, хорошо известны, но не давали категорических данных для определения числа эквивалентов, содержащихся в атоме. Периодическая законность оказалась здесь, очевидно, полезною и стала важным новым руководительным началом, потому что периодичности подлежат не эквиваленты, а веса атомов. Чтобы видеть, в чем здесь дело, остановимся на двух крайних примерах, а именно, вкратце над ураном и несколько подробнее над бериллием, для которых (как для Ce, Y, In, La и др.) вес атома установлен благодаря периодической законности. Уран дает две главные степени окисления: низшую — закись (ныне UO^2) и высшую — окись (ныне UO^3), [1] в первой эквивалент (по водороду) = 60, [2] во второй = 40. По закону кратных отношений и по сущности дела очевидно, что в атоме урана будет содержаться целое число эквивалентов, то-есть $U = n60 = m40$. Очевидно, что $m = n.1\frac{1}{2}$ и что, приняв $n = 2$, получим $m = 3$, т. е. m и n тогда будут, как и следует, целыми числами. При этом простейшем допущении вес атома урана = 120, формула закиси UO, окиси U^2O^3. Так это все и принимали, вслед за Пелиго, до периодической законности. Но ныне, при периодической законности, признать этого нельзя, потому что тогда урану нет подходящего места между элементами, так как у Sb ат. вес немного более 120, а у Sn немного менее и, судя по месту в системе, элемент с ат. весом около 120 должен давать высший солеобразный окисел состава RO^2 или R^2O^5, т. е. с высшим, чем у урана, содержанием кислорода или с меньшим эквивалентом. Из равенства $U = n60 = m40$ следует, что n должно быть четным числом, если m и n суть целые числа, и, после невозможности признания $n = 2$, проще всего было принять $n = 4$, так как тогда закись будет UO^2, окись UO^3 и $U = 240$, признать же $n = 6$ и $m = 9$ — невероятно, потому что тогда закись получит состав UO^3, окись U^2O^9 (при $U = 360$), а этот последний состав для солеоб-

[1] Не считая перекиси, так как о значении перекисей для периодической законности говорится далее, а до сих пор шла речь исключительно о настоящих «солеобразных» степенях окисления, отвечающих «типу» воды, а не перекиси водорода.

[2] Или точнее 59,9.

разных окислов, R^2O^9, совершенно невероятен и по периодической законности существовать не может. Признав же n = 4, т. е. U = 240 и придав поэтому высшей окиси состав UO^3, тотчас находим для U место в системе, в VI группе, аналогично с хромом, дающим CrO^3, молибденом, образующим MoO^3, и вольфрамом, высший окисел которого WO^3. Тогда уран становится в 12-й ряд вслед за торием из IV группы с ат. весом 232. Эта уверенность подтверждена затем Роско, Циммерманом и др. при помощи определений теплоемкости, плотности пара и аналогий разного рода, которые здесь не место подробнее излагать. Ныне общепринят именно этот атомный вес U = 240, установленный (мною в 1871 г.) по периодической законности. Быстро приняты были другие, вызванные периодической законностью, перемены в весе атомов некоторых др. элементов, но долго и с разных сторон не признавался для бериллия (или глиция) требуемый периодической законностью вес атома Be = 9, [1] дающий ему при эквиваленте 4,5 место во 2 ряде и II группе, особенно по той причине, что у единственной солеобразной окиси бериллия есть много несомненных пунктов сходства с глиноземом, что и заставляет приписывать окиси Be состав глиноземный, т. е. Be^2O^3, т. е. считать атом содержащим 3 эквивалента и равным Be = 13,5. Масса работ была сделана для оправдания этого последнего веса атома бериллия, который тогда не находил вовсе места в периодической системе. Интерес к делу возрос именно из-за его связи с периодической законностью. Считалось всеми в эпоху начала 80-х годов, что если будет доказана формула Be^2O^3 и придется признать Be = 13,5, — периодический закон надо будет оставить, как недостаточный (ибо законы природы, в отличие от грамматических правил, исключений не допускают и ими опровергаются), если же оправдается формула BeO и Be = 9, надо будет признать общность периодического закона. Здесь следует, однако, указать на то, что Авдеев еще в 1819 г., то-есть задолго до периодической законности, исследуя окись бериллия, счел ее аналогом магнезии MgO и придал ей состав BeO, требуемый периодической законностью. Значит, были и ранее основания к этому допущению, так что все дело было очень спорным. Наиболее горячее участие в защите формулы Be^2O^3 долго (в начале 80-х годов) принимали упсальские ученые Нильсон и Петерсон, но они же затем определили при высокой температуре плотность паров хлористого бериллия и тем оправдали формулу Авдеева и периодической законности, что и признали открыто и что представляет один из поучительных примеров разрешения научного недоразумения при твердом стремлении к достижению истины. Дело тут вот в чем. Если окись бериллия есть Be^2O^3 и вес атома Be = = 13,5, то хлористый бериллий должен представлять в парах (без разложения) частицу $BeCl^3$ или ее полимер, т. е. вес частицы тогда будет около 119,5, или 120 или в целое число раз более (напр., Be^2Cl^6, как у аналогов нередко бывает), след. по водороду плотность паров хлористого бериллия будет тогда = 60 или n60 (так как плотность

[1] Точнее 9,08.

пара по водороду = половине частичного веса, считая атом водорода за 1 или кислорода за 16). Если же окись бериллия имеет состав магнезиальный BeO и Be = 9, то частица хлористого бериллия $BeCl^2$ будет весить около 79 или 80 и плотность пара будет около 40 (или п 40). Опыт Нильсона и Петерсона оправдал это последнее число. Humpidge тогда же (1884) подтвердил его. Этим подтвердилось предположение Авдеева, и вновь оправдалась периодическая законность. Но нельзя не указать здесь на то, что и после 80-х годов у очевидно неверной гипотезы об атомном весе бериллия и о сходстве состава его окиси с составом Al^2O^3 осталось некоторое число упорных приверженцев, следующих за оставленным, между которыми за последнее время особо выступал в Париже Вырубов, [1] который (в 1896 г.) не раз говорил против всей периодической законности и, исследуя кремневольфрамовые соли, пришел к заключению, что бериллий совершенно аналогичен в них с трехэквивалентными (Be = 13,5), а не двуэквивалентными (Be = 9) металлами. Вследствие подобных сомнений, вновь высказанных, A. Rosenheim und P. Woge в 1897 г. («Zeitschr. f. anorganische Chemie», стр. 283) очень подробно вновь исследовали многие (молибденовые, сернистые, щавелевые и др.) двойные соли бериллия и применили бекмановский способ (по температ. кипения растворов) к определению частичного веса хлористого бериллия, при чем пришли вновь к категорическому выводу, что «согласно с периодической законностью бериллий есть элемент двуэквивалентный». Для понимания периодического закона очень важно обратить внимание на то, что он не был признан сразу всеми, имел много противников и лишь постепенно выступал как истинный, по мере накопления фактов и по мере оправдания следствий, из него вытекающих. Здесь виден пример того, с какими трудами добываются новые истины и как в науке обеспечивается их утверждение.

V. *Дальнейшие исследования по периодической законности.* Хотя все вышеуказанное и многое еще мною не приведенное ясно оправдывает периодическую законность и не позволяет сомневаться в том, что сравнительно недавно открытый закон этот уже имеет немаловажное значение для основных химических представлений, и хотя и не подлежит сомнению, что дальнейшая разработка периодической законности будет совершаться, тем не менее считаю не излишним указать на некоторые из общих и частных вопросов, тесно связанных с периодической законностью и требующих по его смыслу опытного разрешения. Между частными вопросами мне кажутся особо интересными вопросы об атомном весе Co, Ni, Te и J с одной стороны, а с другой о перекисях. Есть много оснований полагать, что между столь близкими элементами, как Co и Ni, первый из них ближе к железу, а второй к меди, т. е. по величине ат. веса ставить ряд по возрастающим весам: Fe, Co, Ni, Cu, как это и принято выше. А между тем

[1] Lebeau хотел подтвердить Be = 13,5 составом углеродистого бериллия (карбида), считая его аналогом C^3Al^4, но L. Henry тотчас же показал, что Be = 9, состав карбида бериллия выражается более простым образом Be^2C, т. е. прямо отвечает CH^4.

большинство данных, существующих доныне, говорит за то, что ат. вес Co более, чем Ni, а потому желательно, чтобы новые, возможно точные определения решили этот предмет окончательно при помощи опытов сравнительных и параллельных для Ni и Co. Если же окажется и при этом, что Co весит более Ni, т. е. что надо писать ряд: Fe, Ni, Co, Cu, то желательно дальнейшее исследование аналогий Co и Ni с Rh и Pd, с Ir и Pt, для чего особенно важны сложные двойные соли и соединения, подобные $Ni(CO)^4$. Что же касается ат. весов Te и J, то по всему смыслу периодической законности должно думать, что ат. вес иода более теллура, но так как определения Браунера, всегда защищавшего и подтверждавшего периодическую законность, дают Te = 127,5, а опред. Стаса — J = 126,85, т. е. противное требованию периодической законности, то прежде чем вновь перерешать трудный вопрос о чистоте Te или искать в нем более тяжелых подмесей (как думает Браунер), мне кажется, следует вновь определить, после всевозможного очищения иода, величину его эквивалента, так как несмотря на предосторожности, принятые столь сильным исследователем, каков был Стас, все же можно еще думать, что в его иоде могла оставаться подмесь хлора и брома, которые должны уменьшать вес атома иода. С своей стороны, я не придаю большого веса и настоятельности вопросу об атомных весах Co, Ni, Te и J по той причине, что здесь идет дело лишь о малых разностях и частностях, изучение которых представляет глубокие практические трудности, чему придет свое время в будущем. Притом, если и окажется, что Co тяжелее Ni, придется лишь усовершенствовать одну частность периодического закона, и его судьба не связана с этою переменою. Гораздо важнее отношение иода к теллуру, и здесь нужнее новые точные исследования, особенно же над атомным весом иода.

Сложнее и много поучительнее вопрос о перекисях в его связи с периодической законностью. При начале распространения понятий, сюда относящихся, число истинных [1] перекисей, обладающих характерными реакциями перекиси водорода и связанных с нею взаимными переходами, было сравнительно невелико, и все известные (напр., NaO, KO^2, BaO^2, AgO и т. п.) относились к настоящим металлам, кислот не дающим. Поэтому могло казаться, что общий тип окисления, по мере увеличения кислорода, будет такой: недокиси, основные окиси, перекиси и кислотные ангидриды, т. е. что перекиси составляют переход от основных окислов к кислотным. Это предубеждение совершенно пропало в последнее время, когда стали известны надсерная кислота $S^2H^2O^8$, ей отвечающий ангидрид S^2O^7 и ей соответствующие многие иные кислоты (надазотная, надхромовая, надтитановая, надугольная и т. п.), все обладающие реакциями H^2O^2, из нее часто происходящие и в нее нередко переходящие. Эти открытия наделали много переполоха в представлениях многих химиков, не видевших, следуя за понятиями Берцелиуса, глубокой разницы между так наз. пере-

[1] Так наз., по номенклатуре Берцелиуса, перекиси марганца MnO^2 или свинца PbO^2 явно отличаются по всем свойствам от истинных перекисей, напр. NaO, H^2O^2, BaO^2 и т. п.

кисью марганца и типическою перекисью бария. При этом посыпались, даже со стороны просвещеннейших химиков, нарекания на периодическую законность. Говорили, напр. так: периодическая законность требует для серы, как элемента из VI группы, высшего окисла состава SO^3, а оказывается, что она дает сверх того S^2O^7, как элементы VII группы, что нарушает стройность соответствий периодической законности. На это прежде всего следует заметить, что считать настоящие перекиси, подобные BaO^2 или S^2O^7, стоящими в том же отношении к элементам, в каком стоят «солеобразные» окислы, нет никакого основания, что при самом установлении периодической законности было видно и указано (1869—1871 гг.), потому, например, что и тогда была известна перекись натрия NaO, представляющая состав окислов элементов II группы, натрий же по всем своим отношениям, равно как и по составу своей «высшей солеобразной» окиси Na^2O, несомненно есть металл I группы, как барий II группы, хотя дает перекись BaO^2 такого же состава, как у высших солеобразных окислов IV группы. [1] Мало того, периодическая законность, выставив вышеприведенное естественное соображение, давала возможность ждать и для всех элементов, как для H, Na и Ba, своих перекисей, содержащих более кислорода, чем у высших, настоящих солеобразных окислов кислотного или основного характера, но отвечающих по типу, по реакциям и по превращениям воде, тогда как настоящие перекиси отвечают типу, реакциям и превращениям (особенно же легкому выделению части кислорода) перекиси водорода. И эта сторона дела оправдалась, потому что вслед за надсерною кислотою исследования показали образование перекисных степеней окисления для множества разнообразных элементов. Упомянем для примера о перекисях: углерода C^2O^5, хрома Cr^2O^7 или CrO^4 (Wiede, 1897), олова SnO^3 (Спринг, 1889), титана TiO^3 (Пиччини, Веллер), молибдена Mo^2O^7, вольфрама W^2O^7, урана UO^4 и др. Здесь и является вопрос о системе перекисных форм окисления, и на основании общности периодической законности можно ждать, что и в перекисях по группам и рядам элементов откроется периодическая правильность, что, по мнению моему, представляет одну из весьма интересных тем для дальнейших опытных исследований. Таким образом «перекиси», в истинном смысле понимаемые (тогда MnO^2 и PbO^2 — уже не суть перекиси, а их представители суть: H^2O^2, NaO и S^2O^7), не только не колеблют периодического закона, но его оправдывают, показывая, что истинные перекиси всегда содержат более кислорода, чем «высшие солеобразные окислы», как в H^2O^2 более, чем в H^2O, и по реакциям отвечают H^2O^2, если высшие солеобразные окислы отвечают H^2O.

---

[1] Смешивание перекисей с солеобразными окислами произошло, без сомнения, отчасти из-за указанных выше представлений о возможности втискивания кислорода в каждую частицу, содержащую хотя два атома, при чем между присоединением атома кислорода к HCl, или к H^2O, или к H^2, или к O^2 — не делается в сущности никакого различения, хотя результат и очень различен с качественной (напр., термической, реакционной и т. п.) стороны, будучи одинаковым с арифметически-количественной стороны.

Но не эти и многие другие частные вопросы особенно важны для определения дальнейшей роли периодического закона в химии, а многие общие, законом этим возбуждаемые. Среди них, я думаю, важнее всех нахождение точного соответствия между числами, выражающими атомные веса элементов, местом их в системе и специальными (индивидуальными) свойствами элементов, так как при всем параллелизме свойств элементов в величине их атомных весов нет однообразия в отношениях ни арифметических, ни геометрических. Так, напр., взяв лишь O = 16; C = 12,01; F = 19,06; S = 32,07; Si = 28,40; Cl = 35,45, получаем арифметические разности: Si — C = = 16,39; S — O = 16,07 и Cl — F = 16,39 не тождественные, при чем нельзя думать, что S = 32,39, как можно бы полагать, если бы допустить равенство разностей. Точно так же разности между членами больших периодов, напр., Rb — K, Mo — Cr, Ru — Fe, Sb — As, J — Br и т. п., то близки между собою, то представляют небольшие, но несомненные уклонения в разные стороны. В геометрических отношениях как аналогов разных периодов, так и членов рядов представляются подобного же рода не обобщенные неравенства, причину которых, мне кажется, можно будет современем (когда более точно будет известно большее, чем ныне, число атомных весов и будет известна возможная погрешность в их определении) сопоставить, а затем закономерно связать с индивидуальными особенностями элементов. Уже многие исследователи, особенно же Ридберг, Базаров, Гаугтон, Чичерин, Флавицкий, Миллс и др., старались с разных сторон подойти к точному выражению периодической законности, но до сих пор предмет этот не поддавался точным и общим выводам, хотя обещает очень много не только для увеличения степени точности сведений об атомных весах, но и для постижения как причины периодической законности, так и самой природы элементов. При этом считаю необходимым обратить внимание на то, часто из виду упускаемое обстоятельство, что выражением периодического закона не могут служить обычные «сплошные» функции, напр., от синусов, потому что элементы более всего характеризуются «разрывами», как видно, напр., из того, что между K = 39 и Ca = 40 нельзя мыслить — без нарушения законов Дальтона (целых кратных отношений в числе атомов, напр., KCl и $CaCl^2$) — беспредельного числа промежутков, как нет между 1 и 2 ни одного промежуточного целого числа. Поэтому мне кажется, что для периодического закона можно искать или геометрического выражения в точках пересечения двух «сплошных» кривых, или аналитического выражения в «теории чисел». Попытки же выразить его «сплошными» кривыми, что делалось доныне, едва ли обещают успех, так как природе элементов, очевидно, мало соответствуют. Отсутствие до сих пор строго аналитического выражения для периодического закона, по моему мнению, определяется тем, что он относится к области еще очень новой для математической обработки. Что же касается до отсутствия какого-либо объяснения сущности рассматриваемого закона, то причину тому должно искать прежде всего в отсутствии точного для него выражения. Он рисуется ныне

в виде новой, отчасти только раскрытой, глубокой тайны природы, в которой нам дана возможность постигать законы, но очень мало возможности постигать истинную причину этих законов. Так, закон тяготения известен уже два столетия, но все попытки его объяснения — доныне мало удачны. Эти тайны природы составляют высший интерес точных наук, кладут на них особый отпечаток и делают изучение естествознания — в отличие от классического приема знаний — залогом умения сочетать и подчинять реально-понятное с идеально-вечным и общим, а потому и кажущимся непонятным. Словом, широкая приложимость периодического закона, при отсутствии понимания его причины — есть один из указателей того, что он очень нов и глубоко проникает в природу химических явлений, и я, как русский, горжусь тем, что участвовал в его установлении.

Д. Менделеев.

«Журнал Журналов и Энциклопедическое обозрение» № 1, 1898 г. Стр. 1—11.

XXXII

ЗОЛОТО ИЗ СЕРЕБРА

Стр. 1—11

В то самое время, когда капиталистический и богатейший — кипучей деятельностью — мир волнуется вопросом о золотой валюте, о моно- и биметаллизме, когда в Америке, как у нас, как и во всех странах, пишутся многие томы и совершаются неожиданные — даже политические — комбинации, по поводу преобладающего значения золота и падения ценности серебра, да обсуждается великое современное и будущее значение совершающегося на наших глазах изменения привычного понятия о роли серебра, в известном круге людей и понятий произошел великий переполох от того, что в С.-А. Штатах доктор Эмменс (Stephen H. Emmens) весной 1897 г. выпустил, не в каком-либо ученом обществе, а под титулом особого синдиката «Argentaurum» (серебро-золото), известие о том, что он достиг превращения серебра мексиканских долларов в настоящее золото, слитки которого приняты и оплачены, и даже указал, сколько золота сдал тогда-то и сколько в другие разы, при чем представил и свидетельство Нью-Иорского монетного двора, что в мексиканских долларах, взятых в дело, не содержится ощутительного количества золота. Тут все так звенит золотом и серебром, так встряхивает привычные понятия и дает возможность предвидеть столько новых эволюций (выражаясь по моде), что воспитанные на классицизме мечтатели опять стали на точку зрения алхимиков и засыпали попреками и намеками современную химию, которая и усом не повела на американское известие, как видно по тому, что из множества солидных химических журналов, печатающих все свежие химические новости, огромное большинство не обратило внимания на э м м е н с о в с к о е открытие, хотя нашлись химики, которым оно было очень на руку по их излюбленному представлению о «единстве материи» и о «эволюционизме вещества элементов». Мне самому, придерживающемуся — до дальнейших точных данных — иного, более обычного в науке представления, пришлось получить много писем, в которых или требовали объяснений, или прямо указывали на необходимость оставить существующие в науке представления о непревращаемости химических элементов друг

в друга. Вот по этому-то поводу мне и желательно поговорить здесь об известии, полученном от Эммен с а, и я, краткости ради, считаю полезным сказать сперва о том, что и как публиковал Эмменс, потом о том, что недостает в публикованном для того, чтобы сделаться предметом подробного научного обсуждения, и наконец о том, почему для меня, как химика, кажется мало вероятным превращение серебра в золото. Этого, надеюсь, будет достаточно для снятия обвинения в замалчивании «факта», противоречащего господствующим в науке воззрениям, мною защищаемым, напр., в моем фарадеевском чтении 1889 г. 23 мая (4 июня) в Лондонском химическом обществе.

I

В 1896 г. под влиянием показаний (не публикованных в подробностях) Эммен с а о возможности превращения серебра в золото в С. А. Штатах образовался синдикат с титулом «Argentaurum». Состав синдиката мне неизвестен, но я где-то читал, что известный ученый К е р и Л и (Carey Lea) принял в нем участие, а известно, что К е р и Л и более десяти лет занимается исследованием металлического серебра и его соединений со стороны тех видоизменений, которым они подвергаются в особых условиях при выделении из растворов, и что К е р и Л и дал способ получения серебра в аллотропическом видоизменении, имеющем внешний вид, напоминающий золото, но однако обладающем всеми основными химическими качествами серебра. Способ К е р и Л и так подробно и ясно им описан, что всякому химику дана возможность поверить на опыте утверждаемое, и мы сами повторяли опыт и убедились в точности показаний этого замечательного исследователя. Тут нет в мыслях и явлениях ничего близкого к переходу серебра в золото, и, с внешней стороны, найденное, при всей своей новизне, не более поразительно, чем переход от угля к графиту или алмазу или от клетчатки (напр. хлопка) к крахмалу, так как во всех этих случаях одна и та же материя, при внутренней перестройке, превращается в другую того же состава. Если и верно, что К е р и Л и (как и др. известные ученые) фактически участвует в «Argentaurum», то это еще не указывает на его участие в утверждении Э м м е н с а, так как ни в одной из далее производимых публикаций этого последнего я не видел подписи К е р и Л и; все они подписаны одним Э м м е н с о м, и, следовательно, ответственность за них лежит на нем одном, подобно тому, как это практикуется и во всех жизненных делах при образовании компаний, товариществ, обществ и синдикатов. Можно думать, что те лица, которые составили союз и вложили деньги в синдикат, назначенный для разработки утверждений Э м м е н с а, пригласили в свою среду и ученых, пользующихся известными именами, желая дать им на проверку утверждаемое и испытываемое, но до сих пор к этой помощи не прибегли, иначе, что-ни-

[1] Д. Менделеев. «Два лондонских чтения», издание второе, 1895 года, стр. 39—63.

будь было бы о том слышно или видно в печати. Итак, все, что далее говорится, относится до одного Эммен с а, не касаясь К е р и Ли и других ученых, хотя, быть может, они и участвуют в синдикате «Argentaurum». Это необходимо сказать вперед, так как отношение к личному свидетельству совокупности ученых очевидцев наблюдения должно быть немного иным, чем к утверждаемому одним лицом, хотя по существу дела разность и не глубока, если не даны все и всякие подробности, позволяющие поверить с разных сторон утверждаемое. В своем изложении, для большей простоты его, я буду следовать за данными Эмменса по статье Paul Bary в Revue de Physique et de Chimie № 11, 10, sept. 1897, так как здесь соблюдена объективность и собрано вместе все мне известное в указанном отношении, что избавляет меня затем от многих цитат.

В письме к известнейшему английскому ученому В. К р у к с у (William Crookes) от 21 мая н. с. 1897 г. Э м м е н с совершенно ясно высказался, как приверженец единства материи, то-есть полагает, как К р у к с и как множество древних и новых натурфилософов, что вся разность веществ, при одинаковости первичной материи, зависит исключительно от различия в количестве энергии, «соединенной» (по выражению Э м м е н с а) или содержащейся в веществе. Поэтому для него нет ни элементов, ни простых тел, и переход серебра в золото ничем существенно не разнится от превращения графита в алмаз или обратно. Но глядеть на эти переходы проще и плодотворнее, думается Э м м е н с у, со стороны просто фактической, так как скептицизм столько же законен по отношению к различению атомов, энергии и эфира, как и при различии добра от зла. «Работа, производимая в лаборатории Argentaurum, продолжает Э м м е н с, не преследует научные цели и лишена духа прозелитизма; мы не стремились приобресть учеников и верящих; дух научного товарищества, заставляющий меня отвечать на вопросы моих собратов, однако не дает еще мне права моими сообщениями вредить прямым интересам, вверенным мне синдикатом». Слова эти показывают, что мы и не должны ждать от г. Э м м е н с а таких разъяснений способа превращения серебра в золото, которые позволили бы другим сделать все то, чего достигает Э м м е н с, как лицо, действующее прежде всего в интересах синдиката «Argentaurum». Но тотчас за вышесказанным Э м м е н с дает несколько прямых указаний, а именно говорит так: «Когда наша работа приняла значение коммерческого предприятия, мы нашли возможным обойти утомительное и дорогое приготовление «аллотропического серебра», [1] из которого мы сперва исходили в опытах. Мы берем теперь мексиканские доллары, и наши обработки их состоят из пяти приемов: 1) механической обработки, 2) плавления и гранулирования, 3) механической обработки, 4) действия измененною азотною кислотою и 5) очищения. Механическую обработку надо считать главною причиною (causa causans) «перехода (частиц) серебра

[1] Так называют видоизменение осажденного серебра, полученное К е р и Л и по способу, указанному, напр., у меня в «Основах химии» (издание 1895, стр. 726).

в золото». «Если вам угодно испытать, продолжает Эмменс, соединенное действие сжимания и очень низкой температуры, вы легко получите немного золота. Я не могу обещать коммерческой выгоды; но не сомневаюсь, что удача вас удовлетворит. Возьмите мексиканский доллар, поместите его в прибор, препятствующий его расширению, и продолжительно действуйте быстрыми и сильными ударами, но так чтобы при этих ударах не могло происходить повышения температуры, даже моментального. Ведите операцию долго, и после некоторого времени вы найдете более чем простые следы золота. Я не знаю, удастся ли опыт с чистым серебром или с другими образцами сплавов серебра. Очень вероятно, что существует много видоизменений серебра в отношении к частичному его равновесию». Не менее характерно следующее место в том же письме Эммена: «Я не могут утверждать, что металл, полученный при моих опытах в малом и большем виде, есть золото, мне приятно считать его золотом, но я не заставлю ни вас, ни кого другого следовать за мною в этом отношении. Для членов же синдиката «Argentaurum» всего важнее было узнать, что за полученный металл уплочено испытательною лабораториею Соединенных Штатов— по такой же цене, как за золото. Вопрос решился, когда получилась уплата за три слитка: в 7,04, 9,61, и 10,96 унций, [1] а именно 95,05, 120,10 и 147,61 доллара».

В особой статье Эммена, помещенной в Chemical News, где говорится о возможности переноса серебра к свинцу через воздух, и в письме его к г. Tiffereau (6 июля 1897) нет ничего, касающегося сущности дела, о котором здесь говорится. Но в письме (от 15 июля 1897) к Henride Parville выражено основное начало, считаемое Эмменсом за объяснение, т. е. за теорию наблюденного им превращения серебра в золото. Он пишет: «... я полагаю, что в обыкновенном серебре содержится группировка частиц, имеющих различную степень устойчивости. Некоторые группы способны к дезаггрегации и к образованию особого очень непрочного вещества — аргентаурума. Под малейшими влияниями они или вновь переходят в серебро, или приближаются к золоту. Этим, повидимому, можно объяснить всегда встречаемое в природе присутствие серебра в золоте и золота в природном серебре. Аллотропическое серебро Келера, Мутмака, Кери Ли и др. химиков, судя по свойствам, конечно уже перестало быть только серебром, но его состояние столь неустойчиво, и оно так легко переходит в серебро, что анализ открывает только это последнее. Между тем я нашел, что раствор этого аллотропического серебра, выставленный на солнечный свет, претерпевает особое изменение. Часть осаждается в виде серебра, остальное же удерживается в растворе, сохраняющем прежний винно-красный цвет, но соляная кислота из него уже не осаждает серебра. Из этого химик легко убедится в способности серебра давать другое вещество, отличное от серебра. Точного изучения физических и химических свойств

[1] Монетная унция (ounce troy), составляющая в Англии, Америке и Австралии единицу веса при продаже драгоценных металлов, по весу = 7,291438 русского золотника = 31,103481 грамма = 480 англ. гранам.

полученного вещества я еще не успел выполнить, но уже считаю себя в праве придать получаемому этим путем металлу название: аргент-аурум».

Вот все существенное, что публиковал, сколько мне известно, Э м м е н с.

II

В республике науки все «бароны», и свободе фантазии не полагается иных пределов, кроме размера журнальных статей да еще чего-то такого, по которому есть сюжеты, [1] недопускаемые в летописи (анналы) наук, и есть писания, долженствующие прокладывать себе свои особые дороги для публикования. Понимая это, г. Эм м е н с и начал издание особых брошюр, под названием: The argentaurum papers. У меня перед глазами № 1, трактующий о тяготении (Some remarks concerning gravitation). У меня в библиотеке есть не мало таких сочинений, которые ни один научный орган не поместит на свои страницы; там говорится очень часто о тяготении, о спиритизме, о животном магнетизме и особенно о мироздании вообще. Часто такие книги очень занятны и нередко полны опытной и библиографической кропотливости. В чем здесь причина непризнанности — выразить очень трудно, как трудно объяснить иногда приличие, обычаи и т. п. Нельзя и думать, как кажется иным, особенно этим как бы непринятым в научный сонм лицам, будто рутинность, замкнутость и авторитетность суживают науку | и препятствуют выступить новым истинам, так как до них более всего жадны адепты науки, и исканию нового посвящаются ее летописи. Чаще всего причины сложны, и оттенки их очень тонки.

Повторение давно высказываемых сомнений, неосновательное отрицание общепризнанного, неполно обставленные, а потому очень сомнительные наблюдения, явное удержание чего-то в секрете, признаки гешефтного отношения к исканию истины и тому подобные причины, а особенно их совокупность служат часто поводом к тому, что некоторые исследования наукою отвергаются. Конечно, при этом могут происходить иногда ошибки и упущения, но ведь наука, в ее внешних отношениях, бесспорно есть дело людское, а потому и не может претендовать на абсолютность, относительная же ее справедливость — на глазах у всех, она дело общее, а не собственность ее адептов. С указанных точек зрения — то, что публиковал Э м м е н с, — страдает в четырех отношениях: оно повторяет старое сомнение, секретничает, явно отвечает гешефту и страдает с опытной стороны. Секрет и гешефт так бьют в глаза, что об этом и говорить не стоит более. А повторение старого выступает особенно при воспоминании о попытках алхимиков Александрии, арабских и западноевропейских, предшествовавших флогистонному учению. В прошлые века тоже не только пытались доказать превращаемость металлов друг в друга, но и уверяли, что золото получено и продано: все по

[1] Напр. perpetuum mobile.

существу то же, что у Э м м е н с а. Очень уже оно старо и очень плохо обставлено для того, чтобы вселять убеждение в справедливость утверждаемого, крупицы же новых понятий или толкований тонут в массе старых бредней, ведущих начало от классицизма, во всем естествознании наиболее слабого. Не в том, конечно, здесь дело, что то же самое говорилось в седой древности, а в том, что теперь, как и тогда, доказательства не убедительны, а секрет и гешефт — очевидны. Доказывать продажею слитков, конечно, нельзя перехода серебра в золото, потому что проданное золото могло быть взято откуда угодно, и нет никакого указания, что оно получено именно из серебра в лаборатории синдиката Argentaurum. Все это, как говорится, ниже всякой критики. Таковы же и утверждения, не удержанные в секрете, напр., о превращении аллотропического серебра, оставшегося в растворе после действия солнечного света, в новое вещество — аргентаурум, так как оно соляною кислотою не осаждается, ибо серебро, находясь в растворе во многих хорошо известных случаях (напр., в присутствии синеродистого калия, в слабых растворах, в присутствии многих веществ и т. п.), также соляною кислотою не осаждается, и всеми, конечно и г. Э м м е н с о м, признается, что там содержится обычное серебро, как вода в парах или в виде льда признается все тою же, в химическом смысле, водою, как и вода в реках и дожде.

Затем недостает статьям г. Э м м е н с а всего того, что от научных статей требуется по привычке (если можно так выразиться), напр., объективности изложения, указания, связи вновь утверждаемого с достоверно известным, вывода каких-либо новых следствий, допускающих дальнейшую проверку, указание имен сотрудников, объяснение обстановки опытов и т. п., а во всем таком привыкли видеть как бы гарантии в справедливости сообщаемого.

III

Но бесспорно, что, помимо всех недостатков или достоинств по существу и по форме, научные статьи привлекают или отталкивают внимание ученого мира более всего на основании того внутреннего смысла, который в них вложен, и судят о значении их по инстинкту, который рождается от привычки обращаться с научными предметами, от знания истории наук и от навыка сопоставлять вновь утверждаемое с признанным и хорошо известным. Достаточно припомнить хотя бы недавние открытия Рентгена (особые невидимые лучи) и лорда Релея с Рамзаем (аргон — новый газ в воздухе), чтобы видеть, как внимательно относится научный мир к неожиданным новостям и к отрывочным и неполным показаниям. Это потому, что есть уверенность в прочности достигнутого наукою; его не нарушат ни добавления, ни перемены, если они твердо установлены; они только расширят предел знания. Если бы, например, твердо установилось понятие о переходе одних простых тел в другие — химия только бы выиграла, но все попытки этого рода, до сих пор уже очень многочисленные (интересно было бы их историю изложить — кому есть на то досуг), были напрасны и ока-

зывались лишь пустотелыми умозрениями или ошибками опытов, а потому от прочно установленного и общепринятого нет оснований переходить к фантастическому и произвольному, прочно установленным же и общепринятым здесь надо считать, увы, пока лишь отрицательное, а именно то, что никогда и никто не встретил ни одного явления, при котором одно простое тело переходило бы в другое, откуда и делается предположительное заключение, положенное в основу всей нашей науки: химические элементы самостоятельны, ими надо ограничить познание о превращении веществ друг в друга. Докажется иное, выиграется быть может возможность понять закономерность, примеченную в элементах, а именно их периодичность, но пока что говорить о превращении одних элементов в другие просто-напросто нет никакого повода, и надо принимать хотя бы периодическую законность элементов за вывод из совокупности известного, дающий возможность предвидеть многое неизвестное, но также непонятный по существу, как непонятно тяготение, которого закон без сомнения точно известен. Таким образом мне лично, как участнику в открытии закона периодичности химических элементов, было бы весьма интересно присутствовать при установке данных для доказательства превращения элементов друг в друга, потому что я тогда мог бы надеяться на то, что причина периодической законности будет открыта и понята. Поэтому, как философ, я с большим вниманием присматриваюсь ко всякой попытке показать сложность химических элементов. Но, как естествоиспытатель, я вижу тщетность всех попыток, а потому — опять по склонности людской философствовать — стараюсь согласовать самостоятельность химических элементов с иными выводами естествознания, о чем здесь неуместно повторять, так как об этом я говорил не раз. [1]

Будучи, судя по сказанному, не противником, а скорее склонным принять понятие о сложности элементов, тем не менее я никак не могу встать на сторону алхимиков и Э м м е н с а, когда они ищут получить золото из серебра или другого ему подобного металла. Это кажущееся противоречие я объясню далее, а пока замечу только, что как доказательство сложности (а именно содержание кислорода) того, что считалось до П е л и г о металлическим ураном, не послужило к расшатыванию понятия об элементах, а послужило только к усовершенствованию сведений об уране, так всякое единичное превращение одного металла в другой должно будет только усовершенствовать запас химических знаний, а не может нарушить их стройной совокупности. Это замечание необходимо вставить для тех, к счастью немногих, которые полагают, что научное здание нашего времени шатко и может колебаться синдикатом, ищущим одной наживы.

Что касается до получения золота из серебра, то оно мне лично кажется, помимо всего прочего и при допущении понятия о сложности элементов, весьма мало вероятным — пока не будет найдено переходов обратных, то-есть пока не получили серебра из золота. Дело

[1] В Основах химии, в фарадеевском чтении (см. выше) и в др. случаях.

здесь в том, что золото имеет атомный вес (а это данное несомненно основное для всякого элемента) около 197 и удельный вес в металлическом виде около 19,3, у серебра же атомный вес около 108 и удельный вес около 10,5, т. е. в обоих отношениях серебро легче золота почти вдвое. А это, судя по всему, что нам известно, заставляет думать, признавая сложность элементов, что золото должно быть сложнее серебра. Так, у полимеров маслородного газа и всяких других по мере увеличения сложности возрастают как частичный вес, так и плотность. Даже температура плавления золота (около 1070° Ц) выше, чем серебра (около 970 Ц), подобно тому, как у высших полимеров она выше, чем у низших. Если же можно думать, что золото сложнее серебра, то должно ждать, опять по совокупности [1] существующих химических сведений, что золото будет легче переходить в серебро, чем обратно, и что оба перехода будут существовать, если менее сложное будет переходить в более сложное. Это мне кажется настолько вероятным, что если бы утверждаемое Эмменсом оправдалось, я стал бы искать приемов для превращения золота в серебро, хотя на такую операцию и нельзя было бы надеяться составить синдиката из капиталистов.

Итак, пока-что, ныне не советую доверять слуху о превращении серебра в золото, хотя несомненно, что наш «серебряный» и бумажный рубль на глазах превращаются в золотой, благодаря разумным финансовым мерам. В делах людей и в их царствах возможными оказываются невероятнейшие вещи, и, хоть потихоньку, годами, но могут совершаться крупные перемены. Не таково царство природы: оно долговечнее, его подвижное равновесие устоялось так прочно, что года и люди тут мелки для счета, и эволюция в вечности едва мыслима; мелочи меняются, но общее вращается около устойчивого, хотя и подвижного равновесия. С этой точки зрения в тайнах природы и ее химических элементах найдутся свои опоры для движения людского — все вперед, так как поступательное движение разумного отодвигает назад инертно упрямое, чрез что и достигается сохранение установившегося равновесия.

---

[1] Эту совокупность химических данных (показывающую обратимость реакций и большую легкость распадения более сложных веществ, чем их образования), конечно, неуместно излагать на страницах журнала, а за справкой следует обратиться лучше всего к курсам химии, особенно органической, — примеров там найдется множество.

считая атомный вес

Основы химии, 7-ое

Высшие солеобразн. окислы	Группы
R^2O	I
RO	II
R^2O^3	III
RO^2	IV
R^2O^5	V
RO^3	VI
R^2O^7	VII
	VIII

Газообр. водородные соед.	Высшие солеобр. окислы	Группы	Типические элементы		
	R^2O	I	H=1,008	Li= 7,03	Na=23,05
	RO	II		Be= 9,1	Mg=24,3
	R^2O^3	III		B=11,0	Al=27,0
RH^4	RO^2	IV		C=12,0	Si=28,4
RH^3	R^2O^5	V		N=14,04	P=31,0
RH^2	RO^3	VI		O=16,00	S=32,06
RH	R^2O^7	VII		F=19,0	Cl=35,45
0	0	0 [1]	He=4.0	Ne=19,9	Ar=38 [2]

[1] Для гелия, аргона и аналогических им газов, судя по их плотности металлов, а соединений неизвестно.

[2] Плотность аргона указывает на вес атома 39,9, но судя по тому, что сказано не менее, чем K, т. е. около 38.

[3] Для Ni находится атомный вес 58,7, но так как этот металл, судя по свойствам, а большего, чем для Co, а потому для Co и Ni при дальнейшем исследовании можно

[4] Можно ждать открытия металла, сходного с Mn (экамарганец), с атомным

[5] Судя по свойствам и по периодической системе, теллур должен иметь атомный до 127,9 (Метцнер), в среднем 127,7, а для иода немного менее, а именно по Стасу 126,96, атомный вес иода при дальнейшем исследовании окажется более 127 (это возможно, число менее 127.

[6] Между Ce = 140 и Ta = 183 недостает целого большого периода, но ряд Er = 166, Yb = 173 и др., представляет, по современным сведениям, вес атома как система элементов представляет своего рода разрыв, требующий новых изысканий.

[7] По исследованиям г-жи Кюри (1902) р а д и й (стр. 675) (один из радиоактивных

СКИХ ЭЛЕМЕНТОВ,

кислорода O = 16

издание, стр. IX

Элементы четных рядов

K=39,1	Rb= 85,4	Cs=132,9	—	—
Ca=40,1	Sr= 87,6	Ba=137,4	—	Rd=224[7]
Sc=44,1	Y= 89,0	La=139	Yb=173	—
Ti=48,1	Zr= 90,6	Ce=140[6]	—	Th=232
V=51,4	Nb= 94,0	—	Ta=183	—
Cr=52,1	Mo= 96,0	—	W=184	U=239
Mn=55,0	?= 99[4]	—	—	
Fe=55,9	Ru=101,7	—	Os=191	
Co=59	Rh=103,0	—	Ir=193	
Ni=59[3]	Pd=106.5	—	Pt=194,9	
Cu=63,6	Ag=107.9	—	Au=197,2	
Zn=65,4	Cd=112,4	—	Hg=200,0	
Ga=70,0	In=114,0	—	Tl=204,1	
Ge=72,3	Sn=119,0	—	Pb=206,9	
As=75,0	Sb=120,0	—	Bi=208	
Se=79	Te=127[5]	—	—	
Br=79,95	J=127	—	—	
Kr=81,8	Xe=128	—	—	

Элементы нечетных рядов

Д. Менделеев
1869—1902

(стр. 179—183), вес атома более, чем для галоидов, и менее, чем для щелочных

в предшествующей выноске, должно думать, что атомный вес Ar более, чем Cl,

должен следовать за Co = 59, то у него должно ждать атомного веса не меньшего.
ждать некоторого (небольшого) изменения величины атомного веса.
весом около 99.
вес меньший, чем иод, а опыт дает доныне обратное; для теллура от 126,4 (Штейнер)
а по Леденбургу 126,98. Оба числа близки к 127, а потому можно полагать, что либо
т. к. иод сушили $CaCl^2$, а это может вводить хлор), или для теллура получится

редких элементов (изучение их неполно), напр. Pr = 140,5, Nd = 143,6, Gd = 156,
раз выполняющий этот промежуток, а потому в указанном месте периодическая

элементов) сходен с барием и имеет атомный вес от 223 до 225.

Периодическая система элементов, по группам и рядам

Основы химии, 7-ое издание стр. X

Ряды	Группы элементов: 0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	—	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** 24,3	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 / Никкель **Ni** 59 (Cu)
5		Медь **Cu** 3,6	Цинк **Zn** 65,4	Галлий **Ga** 70,0	Германий **Ge** 72,3	Мышьяк **As** 75	Селен **Se** 79	Бром **Br** 79,95	
6	Криптон **Kr** 81,8	Рубидий **Rb** 85,4	Стронций **Sr** 87,6	Иттрий **Y** 89,0	Цирконий **Zr** 90,6	Ниобий **Nb** 94,0	Молибден **Mo** 96,0	—	Рутений **Ru** 101,7 / Родий **Rh** 103,0 / Палладий **Pd** 106,5
7		Серебро **Ag** 107,9	Кадмий **Cd** 112,4	Индий **In** 114,0	Олово **Sn** 119,0	Сурьма **Sb** 120,0	Теллур **Te** 127	Иод **J** 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 **Rd** 224	—	Торий **Th** 232	—	Уран **U** 239		

Высшие солеобразные окислы:

R	R^2O	RO	R^2O^3	RO^2	R^2O^5	RO^3	R^2O^7	RO^4

Высшие газообразные водородные соединения:

			RH^4	RH^3	RH^2	RH	

Основы химии, 7-ое издание, 1903 г.
Предисловие и главы IV, V, XV и XXI.

XXXIII

ВЫПИСКИ ИЗ 7-ГО ИЗДАНИЯ ОСНОВ ХИМИИ

[В VII издании существенной новостью является введение в таблицу нулевой группы и описание элементов этой группы в V главе, где азот и воздух.

Даем 3 выписки из предисловия: а) О первичной материи (стр. VII—VIII); б) и в) по тому же вопросу (стр. VII—VIII).

Выписки из глав IV, V, XV и XXI:

1)	Стр. 157—158	Об атомизме.
2)	Стр. 181—182	Об аргоновых элементах.
3)	Стр. 465	О значении инертных газов для периодического закона.
4)	Стр. 467	Добавление о том, как найден был периодический закон.
5)	Стр. 469	Добавление по вопросу о первичной материи.
6)	Стр. 471	Добавление о спектральных явлениях.
7)	Стр. 476	О сжиженных газах.
8)	Стр. 476	Добавления об атомных весах Ni и Co, Te и J и о редкоземельных элементах.
9)	Стр. 674—676	Оокончание добавления о радиоактивных превращениях по вопросу о мировом эфире. *В. К.*].

Предисловие

Отрывок 1-й, стр. VII—VIII

...[5] Следя пристально со времени Берцелиуса, Либиха, Дюма и Жерара за всеми крупными успехами химических знаний, видя перед глазами торжество многого, сперва незаметного, и падение немалого числа обольстительного, невольно приобретаешь склонность анализировать вновь выступающее, и это стремишься передать читателям «Основ химии», если такой анализ помогает правильному — на мой взгляд — пониманию и обобщению химических элементов. Внимательно вновь обрабатывая это издание, я не упускал из вида, что мне

уже едва ли придется вырабатывать еще новое издание этой книги, а потому ныне о многом я высказываюсь определеннее, чем в предшествующих изданиях. Будучи почти полстолетия хотя малым, но все же деятельным участником в разработке химии, я желал, чтобы в моей книге остались следы того, как убежденный последователь Жерара глядит на основные задачи учения о химических элементах в начале XX века. В виде примера укажу на то, что чем более мне приходилось думать о природе химических элементов, тем сильнее я отклонялся как от классического понятия о первичной материи, так и от надежды достичь желаемого изучением электрических и световых явлений, и каждый раз настоятельнее и яснее сознавал, что ранее того или сперва должно получить более реальное, чем ныне, представление о «массе» и об «эфире». [6].Возврат к электрохимизму, столь явный у последователей гипотезы об «электролитической диссоциации», и признание распадения атомов на «электроны» — на мой взгляд — только усложняют, и ничуть не выясняют дело столь реальное — со времен Лавуазье, как химическое превращение веществ, приведшее к признанию элементарных весомых и неизменяющихся атомов простых тел. В определении массы нашлось средство разобраться и овладеть химическими превращениями веществ, дойти до атомов, и масса же атомов, по периодическому закону, оказалась влияющей на все их коренные химические свойства. Следовательно, химия в своих началах твердо встала на реальную почву Галилея, Ньютона и Лавуазье и чтоб итти далее в познании самих атомов, неизбежно выяснить опытным путем исходные понятия о массе, о притяжении и об «эфире», иначе реализм опять сам откроет двери метафизическим и метахимическим представлениям, подобным флогистону и разным мистическим бредням. С своей стороны, я стараюсь остаться верным заветам реализма Ньютона и Лавуазье и глубоко желал бы внушить такую же склонность молодым русским читателям, для которых и писал эту книгу.

Отрывок 2-й, стр. VII—Примечание [5]

Простой, так сказать, сухой и безучастный пересказ фактических данных и чужих мыслей, хотя бы вновь найденных, столь важный для научных сборников и отчетов, совершенно не отвечает духу моей книги, назначенной преимущественно для начинающих и для выражения цельного личного мировоззрения на химические элементы. Лишь связь идей с фактами и наблюдений с направлением мыслей, по моему мнению, может действовать в надлежащую сторону, иначе действительность ускользнет, и на место нее легко встанет фикция, что нередко было, есть и будет и чего мне всеми силами хотелось избежать в своем изложении. Им более всего я желаю возбудить пытливость, и если нередко прибегаю к выражению своих личных мнений, то стремлюсь при этом не скрывать ни того, что направляет мысль в другие стороны, ни тех воззрений, с существом которых не могу согласиться. Таковы, например, мысли, признающие «электролитическую диссоциацию» в солеобразных растворах, сложение химических элементов из единой первичной материи и т. п. Стараясь кратко, но возможно точно и объективно передать наблюденные факты, я стремлюсь, насколько умею, осветить их мыслью и сгруппировать

в отчетливые и реальные образы, открывающие перспективы для будущих научных исследований. Ничего — из того, что мне стало известным и что я считал достоверным и поучительным — я старался не обходить умолчанием, хотя бы то противоречило моим воззрениям. Немало поработавши над собранием введенных частностей, я однако далек от мысли, что достиг всей возможной полноты собрания поучительнейшего в учении о химических элементах.

Отрывок 3-й, стр. VII—VIII—Примечание [6]

Реально глядя на несомненно существующий и все проницающий «эфир» и невольно спрашивая, из чего состоит масса этого эфира, я никак не могу допустить мысли о том, что его атомы или вещество содержат лишь саму «первичную материю», из которой сложены всякие атомы, потому что, будь это так, должно было бы ждать не только случаев появления и исчезания «массы» вещества, но и превращения одних элементов в другие, а все, что знаем, заставляет это отвергать, хотя тысячекратно — от спиритов до Эмменса (превращение серебра в золото, 1897) и Фиттика (превращение фосфора в мышьяк, 1900) — пытались и пытаются утверждать и доказывать противное. Отрицать же в «эфире» присутствие материи, своих «атомов» и массы, кажется, никто, конечно — кроме метафизиков, не решался, и едва ли когда решится. Признавая же материальность и массу «эфира», мне кажется прежде всего необходимым допустить, что его вещество лишено силы химического воздействия на другие вещества. Еще недавно такая мысль могла бы показаться лишенною реализма. Но ныне, когда в аргоне и его аналогах нашли пример совсем не реагирующих веществ, в указанном соображении должно видеть полную возможность. Кроме допустимости, легкое вещество, лишенное химической силы, повидимому, неизбежно должно существовать и предвидеться. Мало того, располагая элементы по группам и рядам (Предисл., стр. X) периодической системы и видя, что кроме групп I—VIII для аналогов аргона должно признать нулевую группу, можно полагать, что есть и нулевой ряд элементов, более легких, чем водород, и даже в ряде водорода элемент нулевой группы (это не короний ли или не один ли из вулканических газов, спектры которых наблюдены Nasini, Anderlini и Salvadori, в 1898 г.). Элемент же нулевого ряда и нулевой группы должен быть во много раз легче водорода по весу атома; назовем этот вес x. Это должен быть несжижаемый газ, и его плотность по отношению к водороду — при одинаковых условиях — должна быть $= x/2$, т. е. в его частице будет один атом, как у гелия, аргона и т. п. Чрезвычайно малая плотность газа, т. е. чрезвычайная быстрота собственного движения его частиц — при ничтожном весе их, равно как и положение в нулевой группе, должны влиять на то, что газ этот везде проникнет, будет наполнять вселенную, но ни к чему прочно не примкнет — для согласного движения в химическом соединении, т. е. он нигде не скопится. Такие же воображаемые свойства должно иметь и вещество «эфира». Стараясь придать понятию об «эфире» химическую, а потому и реальную возможность, согласованную с чисто реальным периодическим законом, я полагаю, что посильно служу единству естествознания, составляющему залог его силы.

Глава IV — «Озон и перекись водорода. Закон Дальтона»

Стр. 157—158—Примечание [30 bis, 31]

Для меня не подлежит сомнению, что атомистическое учение, твердо приложенное в XIX веке к всему естествознанию — вслед за признанием его в химии, имеет свои философские недостатки, материализму свойственные, но нельзя не признать в атомизме возвышенного обобщения, согласного с основным началом философии, а именно в том, что узнанное из успехов астрономии для всего мироздания строение

вселенной из уединенных солнц и планет, разделенных в пространстве, но соединенных взаимодействием сил, прямо, и не без явного успеха в ясности понимания вещей и явлений, перенесено на сложение вещества из атомов. Частица вещества по этому представлению столь же сложна, как целый мир, и в ней есть свои уединенные тела — атомы, подобные солнцам и планетам, удерживаемые присущими им силами в подвижном, но прочном равновесии, свои системы и пр. Найти в малейшем сходное с громаднейшим — составляет одно из достоинств атомизма, привлекшее к нему новые века. У естественной философии новых веков нельзя еще не признать того другого достоинства, по сравнению со всем до того бывшим, что только теперь перестали видеть в человеке центр вселенной и сознательно покорились не слепому прихотливому року, а стройным объединяющим и разумным законам, везде и всегда действующим, одинаковым по существу для громадного солнца и для малейшего атома. Корень недостатков современного атомизма, по моему мнению, должно искать в неясности понимания «эфира», наполняющего как междупланетное, так и междуатомное пространство, и я полагаю, что современное естествознание, направляясь преимущественно в сторону изучения явлений, совершающихся в «эфире» (световых, электрических и т. п.), идет по естественному и верному пути к раскрытию тайн природы. С материальным, но не весомым, химически действующим, но химически весомых тел не дающим — эфиром современное естествознание стремится, но еще не умеет разобраться с должною ясностью. Это составляет одну из задач науки, завещанной XIX веком.

[31] Лейкипп, Демокрит и особенно Лукреций в классической древности представляли вещество состоящим из атомов, то-есть более уже не делимых частей. Геометрическая невозможность такого допущения, равно как и те следствия, которые выводились атомистами древности из их основных положений, не позволяли другим философам следовать за ними, и атомистическое учение, как масса других, жило, не справляясь с действительностью, в воображении его последователей. Между современным атомным учением и учением названных древних философов, конечно, есть отдаленная историческая связь, как между учением пифагорейцев и Коперника, но в сущности они глубоко различны. Ныне атом есть неделимое не в геометрическом или абстрактном смысле, а только в реальном, физическом и химическом. А потому, лучше было бы назвать атомы **индивидуумами**, неделимыми. Греческое атом = индивидууму на латинском языке — по сумме и смыслу слов, но исторически этим двум словам придан разный смысл. Индивидуум механически и геометрически делим и только в определенном, реальном смысле неделим. Земля, солнце, человек, муха суть индивидуумы, хотя геометрически делимы. Так, атомы современных естествоиспытателей, неделимые в химическом смысле, составляют те единицы, с которыми имеют дело при рассмотрении естественных явлений вещества, подобно тому как при рассмотрении людских отношений человек есть неделимая единица или, как в астрономии, единицею служат светила, планеты, звезды. Если, как увидим далее, составляется вихревая гипотеза, в которой атомы суть целые вихри, механически сложные, однако физико-химически неделимые, то это одно уже ясно показывает, что естествоиспытатели нового времени, держась атомистического учения, заимствовали от древних философов лишь слово, форму, но не существо их атомных понятий. Ошибочно думают предполагающие видеть в современных понятиях атомистов не что иное, как повторение метафизических рассуждений древности. Чтобы показать истинный смысл атомизма древних философов и глубокое отличие их точек отправления от современных, привожу основные положения Демокрита (жил 470 — 380 л. до Р. Х.), как лучшего выразителя атомного учения древности: 1) Из ничего ничто произойти не может; ничто существующее не может быть уничтожено (след. и вещество), и всякое изменение состоит лишь в соединении и разделении. 2) Ничто не случайно, на все есть причина и необходимость. 3) Кроме атомов и пустоты, все остальное есть только суждение, а не существование. 4) Атомы, бесконечные по числу и по форме, своим движением, столкновением и возникающим от того круговращением образуют видимый мир. 5) Различие предметов зависит только от различия числа, формы и порядка атомов, из которых они образованы, но не от качественного различия атомов, действующих друг на друга только давлением и ударами. 6) Дух, как и огонь, состоит из мелких, круглых, гладких, наиболее легко подвижных и легко и всюду проникающих атомов, движение которых составляет явление жизни.

Эти демокритовы, преимущественно метафизические, начала атомизма так глубоко отличаются от начал современного атомного учения, прилагаемого исключительно к объяснению явлений внешнего мира, что полезно указать и на сущность атомистических представлений Босковича, славянина, жившего в средине XVIII в. и считаемого родоначальником современных учений об атомах, хотя до Дальтона, т. е. до начала XIX стол., они еще не занимали умы исследователей и редко прилагались. **Учение Босковича** изложено им в 1758—1764 гг. в «Philosophiae naturalis theoria reducta ad unicam legem virium in natura existentium». Боскович считает вещество состоящим из атомов, а атомы точками или центрами сил (так, звезды и планеты можно считать точками пространства), действующих между телами и их частями. Эти силы изменяются с расстоянием так, что за некоторым очень малым расстоянием все атомы, а следовательно и всякие их совокупности, притягиваются по закону Ньютона, но на меньших расстояниях волнообразно сменяются сферы постепенно ослабляющегося притяжения и нарастающего (по мере приближения) отталкивания. Наконец, на наименьшем расстоянии остается только отталкивательное действие. Потому атомы сливаться не могут. В силу сказанного, атомы держатся на некотором расстоянии друг от друга; это ведет к тому, что они занимают пространство. Сферу отталкивания, окружающую атомы, Боскович уподобляет сфере действия выстрелов отряда солдат. Атомы, по его учению, не уничтожаемы и не сливаемы, имеют массу, вечны и подвижны под влиянием сил, им присущих. Максвель справедливо называет эту гипотезу «крайнею» между существующими для вещества, но в современных воззрениях повторяется много сторон учения Босковича, с тем основным различием, что вместо математической точки, снабженной свойствами массы, атомам приписывается телесность, как телесны звезды и планеты, которые можно при рассмотрении некоторых сторон их взаимодействия рассматривать, как математические точки. На современный атомизм, по моему мнению, прежде всего должно смотреть, как на прием или способ, удобоприменимый при изучении весомого вещества природы (рабочую гипотезу). Как геометр, рассуждая о кривых, представляет их состоящими из совокупности прямых, ибо такой прием дает возможность анализировать кривые, так естествоиспытатель применяет атомное учение прежде всего как способ анализировать явления природы. Конечно, и ныне, как в древности, как будет и всегда, найдутся люди, меняющие реальность на мечтательность, а потому найдутся и атомисты крайнего направления, но не в их духе должно признавать великие услуги за атомным учением для всего естествознания, которое сочетало, если угодно все производить от древних понятий, учение древних атомистов с учением древних динамистов, а в сущности развилось самобытно.

Глава V — «Азот и воздух»

Стр. 181—182

. . .Таким образом, аргон должно определить, как особый газ, отличающийся беспримерною (до его открытия) химическою недеятельностью, но совершенно определенный по физическим свойствам, из которых должно также обратить внимание на самостоятельность спектра аргона (см. вын. 60). А так как самостоятельными спектрами обладают преимущественно [63] тела простые, то аргон принято считать в их числе, хотя главной характеристики простых тел, то-есть самостоятельных и своеобразных соответственных соединений — для аргона неизвестно [64].

Однако, можно умственно допустить и такой разряд элементов, который не соединяется ни с водородом, ни с кислородом для образования кислотных или основных веществ, так как известны многие эле-

менты, не соединяющиеся с водородом, а фтор не соединен с кислородом — для образования солеобразных веществ. Если же это так, то мы имеем право образовать особую **группу — аргоновых элементов**, причисляя к ней: Гелий He, Неон Ne, Аргон Ar, Криптон Kr и Ксенон Xe, не только потому, что они друг друга сопровождают при азоте воздуха и представляют полное между собою сходство — по своей инертности или неспособности вступать известными нам способами в соединения, более или менее сходные с основаниями, кислотами или солями, но также и потому, что [65] эта группа аргоновых элементов совершенно сходна (даже по величине атомных весов) с другими наиболее характерными группами элементов, о чем подробнее говорится в главе 15.

Аналоги аргона все найдены, как упомянуто выше, в воздухе, а именно в его азоте, но они сопровождают азот и аргон также в указанных минералах, подобных клевеиту, и **гелий** He = 4,0 получен впервые именно из клевеита, при нагревании его с серной кислотою Рамзаем в 1895 г. История гелия, однако, началась гораздо ранее его получения, и он даже получил ранее того свое название, так как, судя по спектру солнца, как объяснено в гл. 13-й, Локиер предугадал элемент, дающий ярко светложелтую линию (длина волны 587,0 тысячных микрона) и более слабую зеленую (с длиною волны 508), судя по спектральным явлениям, исследованным в солнечных выступах (протуберанцах).

Стр. 181—182—Примечание [64]

(64). Признать аргон сложным веществом также нет ныне оснований, хотя при открытии аргона (1894 г.) у меня самого (что высказано в прошлом издании «Основ Химии») были поводы считать его за прочный полимер азота N^3 (относится к азоту N^2, как озон O^3 к кислороду O^2), образованный с выделением тепла (а озон — с поглощением). Если же считать аргон и его спутников (гелий и пр.) за самостоятельные хим. элементы, то их — вследствие их неспособности образовать солеобразные соединения типа RX^0 (см. главу 15) — должно поместить в особую группу, так сказать нулевую, предшествующую группе 1-ой, элементы которой дают RX, и составляющую переход от галоидов (группа VII, дающая с водородом соед. типа RX, а с кислородом — типа RX^7). Такое соображение, отвечающее тому, что мне лично было высказано Рамзаем (19 марта 1900 г.), находится в согласии с тем, что аргон и его аналоги содержат по одному атому в частице, что дает возможность, судя по плотности газа, знать вес атома, ибо для таких элементов вес атома, исходя из водорода (см. гл. 7), приблизительно равен двойной плотности газа, считая ее также по водороду. Так, если у аргона плотность = 19,8 (по водороду), то его атомный вес должно считать близким к 39,6. Периодический же закон (гл. 15) требует, чтобы порядок элементов по их атомным весам соответствовал их свойствам, а потому атомные веса аргона и его аналогов должны быть более атомных весов галоидов VII группы, но менее, чем атомные веса щелочных металлов 1 группы. Это если не совершенно, то очень близко оправдывается числами, *наблюденными* для плотностей:

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Плотность (H = 1)	2,0	9,95	19,8	40,6	63,5

Поэтому, считая водород = 1 (а мы его принимаем = 1,008), атомные веса названных элементов будут:

He = 4;	Ne = 19,9;	Ar = 39,6;	Kr = 81,2;	Xe = 127,0
гелий	неон	аргон	криптон	ксенон

Эти величины атомных весов, действительно, приходятся между ат. весами галоидов VII группы и щелочных металлов I группы (считая H = 1).

Группа VII)	—	F = 18,9	Cl = 35,2	Br = 79,4	J = 125,9
I)	Li = 7,0	Na = 22,9	K = 38,9	Rb = 84,8	Cs = 132,0

Все аналоги аргона (судя по плотности) имеют следовательно атомные веса большие, чем у соответственных элементов VII группы, и меньшие, чем для указанных металлов I группы (небольшое изъятие представляет аргон, для которого надо ждать, судя по Cl и K, ат. вес около 37, т. е. плотность 18,5 вместо 19,8; это заставляет полагать, что аргон еще содержит подмесь другого газа с высокою плотностью). Притом мы узнаем, что F, Cl, Br и J имеют между собою столь же полное сходство, как Li, Na, K, Rb и Cs или как He, Ne, Ar, Kr и Xe. Параллелизм идет и далее, так как во всех трех группах первые члены имеют свои особенности, как увидим впоследствии. Эти соображения укрепляют понятие об элементарности аналогов аргона, позволяя видеть их положение среди других элементов. Но все же, пока не будут получены какие-либо их соединения (напр., того рода, как в клевеите, фергузоните и т. п.), нельзя быть совершенно уверенным в точном определении природы описываемых газов. О том положении, которое занимают аналоги аргона в периодич. системе элементов, между галоидами и щелочными металлами, мне сделано было первое сообщение самим Рамзаем в 1900 г. (см. выше), затем об этом предмете Рамзай публиковал статью, а в 1902 об этом же предмете писали многие, между прочим Н. Н. Бекетов, Пиччини и др. С своей стороны, заметив вышеуказанную правильность, я более чем прежде стал склоняться к тому, что аргон и его аналоги суть элементарные вещества с особою совокупностью свойств, стоящие отнюдь не в VIII группе (как думают некоторые), а образующие особую (нулевую) группу.

Глава XV — «Сходство элементов и периодический закон»

Стр. 465 — Примечание [14]

Писавши в 1871 г. статью о приложении периодического закона к определению свойств еще не открытых 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 еще 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 Буабодрана, 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 периодич. закона, так как он открыл He, Ne, Ar, Kr и Xe, определил их атомные веса, и эти числа вполне подходят к требованиям периодической системы элементов.

Стр. 467—Примечание [15 bis]

Меня неоднократно спрашивали: «на основании чего, исходя из какой мысли — найден был мною и упорно защищаем периодический закон?» Приведу здесь свой посильный 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

Укрепители
периодического
закона

Клемент ВИНКЛЕР

Фрейберг

в Саксонии

В 1886 году

открыл экасилиций,

названный им

Германий

Ge = 72,

Кл. ВИНКЛЕР, Фрейберг, Саксония
1886 г. Ма... [1]

После меня сыну Владимиру

1886 г. Д. МЕНДЕЛЕЕВ.

ЛЕКОК де-БОАБОДРАН

Париж

В 1875 открыл экаалюминий, названный

Галлием

Ga = 69,7

Почтительный знак совершенного
уважения и мое живейшее желание считать Менделеева в числе моих друзей.
Л. де-Б.

В Санктпетербург, на память
профессору Димитрию Ивановичу
МЕНДЕЛЕЕВУ.
Манчестер, 7 февраля, 1887 г.
Богуслав Федорович БРАУНЕР [3]

Б. БРАУНЕР

Прага в Богемии

В 1883 показал,

что Te = 125, как следует по периодическому
закону

Г-ну профессору Менделееву
в С.-Петербурге
Свидетельствую высокое почтение.
Ф. НИЛЬСОН, Упсала [4]

НИЛЬСОН

Упсала в Швеции

В 1880 г. открыл экабор, названный

Скандием

Sc = 44

[1] Автограф ВИНКЛЕРА

[2] Автограф Л. де-БОАБОДРАНА

[3] Автограф БРАУНЕРА

Автограф НИЛЬСОНА

Остальное — автограф

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Менделеев

Периодическая

Закон

Менделеев Дмитрий

Петербург

Менделеев

1834 1906 год

открытие элементов,

названных ими

Церий.

Ат = 92,3

Менделеев Дмитрий

1886 Мая

Подпись лично своим Менделеевым

1886 г. Д. Менделеев









вовсе не признавали самостоятельности вещества или хотели до такой степени его подчинить понятию о силе (энергии), что допускают 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. 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 или 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 проявляющуюся в притяжении, а яснее или реальнее всего в весе, и *индивидуальность*, выраженную в химических превращениях, а яснее всего формулированную в представлении 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 химических элементов. История же науки, касающейся вещества, то-есть химии, приводит — волей или неволей — к требованию признания не только вечности массы вещества, но и вечности хим. элементов. Поэтому невольно зарождается мысль о том, что между массою и химическими элементами необходимо должна быть связь, а 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-либо 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, при чем, сомневаясь во многих неясностях, я ни на минуту не сомневался в общности сделанного вывода, т. к. случайности допустить было невозможно.

Стр. 469 — Примечание [16 bis]

С укреплением периодического закона стали возобновляться все чаще и чаще уже было забытые «мысли» о первичной материи, из которой будто бы произошли все простые тела. Это мне кажется довольно естественным, если массу считать прямо зависящею от количества вещества, как и делается это, приступая к механике. Ранее, чем перейти к посильному обсуждению такого мнения — о сложении атомов простых тел из атомов первичной материи, — считаю долгом обратить внимание на то, что понятие о массе получается исключительно из веса или притяжения, то-есть из действия сил и от изучения движений. Совершенно строго можно ныне признавать, что разные силы действуют на вещество сообразно с тем, как действует на него тяжесть, но ничто не говорит при этом за то, что мы знаем отсюда (по весу) количество вещества, потому что опыты Ньютона и Бесселя, показавшие равенство времен качания равно длинных маятников, имеющих одинаковый вес и сделанных из разных материалов (а также соответственные им опыты с горизонтальными маятниками — кручения), говорят только за то, что при взвешиваниях и колебаниях маятников действие сил, притом тождественных почти во всем, одинаково, но понятия о количестве вещества не выясняют, оно остается условным, молчаливым соглашением, признающим вес или массу пропорциональным количеству вещества, или, по понятиям о первичной материи, пропорциональным числу атомов этой первичной материи. С своей стороны, я вовсе не желаю чем-либо поколебать плодотворное учение о массах, но желаю только выставить на вид, что если бы химические знания развились ранее физико-механических, то можно было бы счесть, что атомные количества простых тел совершенно самостоятельны по своей природе и действуют во всех как химических, так и физико-механических

отношениях пропорционально своему весу, т. е. массы, одинаковые в механическом смысле, содержат не одинаковое количество вещества, а массы с одинаковым количеством вещества, т. е. с одинаковым числом различных атомов, действуют физико-механически (т. е. на заметных расстояниях) не одинаково и пропорционально присущим им особенностям, сохраняющимся как тогда, когда атомы дают простые тела, так и тогда, когда они входят во всякие сочетания. Всем этим я желаю только сказать, что для меня понятие о химических элементах и о том (помимо всякого учения об атомах), что мы считаем атомным их весом, принадлежит к числу таких же исходных во всем естествознании, как и понятие о массе или количестве вещества, а затем я полагаю, что в будущем, когда возраст химии будет почти такой же, как у механики (разность примерно 2 столетия, а молодая химия быстрее развивается, чем механика), — наступит между ними своего рода соглашение, и тогда количество вещества будут считать быть может совершенно иначе, чем считают ныне, хотя понятие о массе и атомных весах сохраняется.

Эти общие соображения мне необходимо было выяснить, чтобы стало ясным мое личное мнение о сложении простых тел из воображаемой первичной материи. Отрицать его я не могу, но признавать его еще более для меня невозможно, — эти утверждения доныне не подлежат сколько-либо обоснованному обсуждению. А так как опыт до сих пор отрицательно говорит о превращении элементов друг в друга и ничем не выясняет химическую природу эфира и его переходы в вещество, то мне кажется, что все разговоры о первичной материи относятся к области фантазии, а не науки, и я не рекомендую лицам, начинающим заниматься химиею (а для них книга эта и писана), вдаваться в эту область.

Стр. 471 — Примечание [19]

... Лекок де Буабодран, Ридберг, Ramage (гл. 17, выноска 27), Гартлей, Кайзер и др., исследуя спектры щелочных и щелочноземельных металлов и т. п., пришли к заключению, что и в этом отношении видны правильности периодического свойства в зависимости от атомных весов. Надо полагать, что ближайшее и систематическое изучение множества свойств элементов и простых и сложных тел, ими образуемых, все чаще и чаще будет приводить к таким же выводам и к расширению области приложения периодического закона, напр., в сведениях о показателе преломления, о сцеплении, о вязкости, о кристал. формах и т. п. свойствах соответственных соединений или самих элементов. Тут многое уже сделано, но изложение этого надо искать уже в физ. химии.

Стр. 476 — Примечание [24] и [25]

... По отношению к сжиженным газам — при их темп. плавления — считаю неизлишним привести таблицу, данную Дьюаром (1900):

Жидкий:	Уд. вес при плавл.	Удельный объем
Водород	0,086	11,7
Азот	1,10	13,1
Кислород	1,27	12,6

При соответственных темп. кип. объем конечно выше, а при темп. абсолютн. нуля (— 273°) уд. объемы приближаются к 10—12, то-есть почти сравниваются.

[25] Выставляя те стороны периодической законности, которые оказались явно говорящими в ее пользу, я считаю излишним останавливаться над немалочисленными атаками, которым подвергалась эта законность, потому что они или не вносят ничего для выяснения периодического закона, или уже опровергнуты дальнейшими исследованиями. Зато считаю полезным обратиться к трем предметам, касающимся периодического закона и до сих пор с ним не согласованным, а именно: 1) к атомному весу кобальта и никкеля, 2) к атомному весу теллура и 3) к положению так называемых редких элементов:

1) Сколько раз ни делали за последнее время определение атомных весов Co и Ni, — всегда выходило, что у них атомные веса очень близки, но все же у Co немного более, чем у Ni, а именно Co = около 59,0 и Ni = 58,7, тогда как, судя по сходствам и след. по периодич. системе, следует ждать, что у Ni вес атома будет более, чем у Co, так как оба стоят между Fe = 55,9 и Cu = 63,6 и Ni во всех отношениях ближе к Cu, чем к Fe, а Co ближе по свойствам к Fe, чем к Cu.

По поводу этого прежде всего должно ждать новых еще более обсужденных и *сравнительных* точных исследований (напр., анализов одинаковых соответственных соединений Ni и Co), потому что полного согласия в выводах разных исследователей еще признать нельзя и даже по исследованиям К. Винклера можно было считать, что атомн. вес Ni = 59,4, чего ныне однако нельзя предполагать. Притом никкель очищается от сопровождающих металлов в виде летучего соедин. $Ni(CO)^4$ совершеннее кобальта, и оба металла не представляют в своих аналогических соединениях (окислах и солях) таких свойств, чтобы можно было твердо ручаться за строго определенную постоянность состава. Словом, здесь много практических трудностей, и едва ли найдется химик, который не думал бы, что новые исследования не изменят здесь те десятые доли атомных весов, о которых идет речь.

Но даже и в том случае, если бы несомненно оказалось, что ат. вес Ni более, чем Co, — существо периодич. законности нисколько не поколеблется, тем более, что дело касается наиболее шаткой VIII группы, где высшие солеобразные окислы изменчивы в составе и резких свойств не представляют. Личное мое мнение сводится к тому, однако, что более всего следует вновь изучить ат. вес Co и что он окажется менее, чем ныне принято (Co = 59,0), и менее, чем для Ni.

2) Теллур, образуя высший солеобразный окисел TeO^3, несомненно должен быть отнесен к VI группе, а иод, дающий HJO^4 и J^2O^7 — к VII группе, а между тем для иода Стас нашел и общепринято J = 126,85, а для теллура многие новые наблюдения дают около Te = 127,1, т. е. более, чем для иода, хотя Браунер и др. не раз находили для Te менее, чем для J. Личное мое мнение уже давно (с 1898 г., см. Энцинк. Словарь, том 23, слово «Период. закон»), сводится к тому, что иод должен иметь вес атома более 126,85 и вероятно более, чем 127, как объяснено в гл. 11, вын. 62. В новейших определениях Ладенбурга (1902) J сушился над $CaCl^2$ и вероятно еще содержал хлор. (См. также соот. вын. гл. 20).

3) Из так называемых редких металлов (гл. 17) иттрий и церий, представители двух особых групп, вскоре после утверждения периодического закона нашли свое место в системе, и я для этого определял атомный вес иттрия и теплоемкость церия, чтобы удостовериться в правильности предложенного мною изменения величины их атомного веса (для иттрия из YO в Y^2O^3 и для церия из Ce^2O^4 в CeO^2). Все дальнейшие исследования многих химиков, а особенно Браунера, подтвердили справедливость предложенного и сделанный вывод распространили не только на La и Di (что было сделано мною), но и на все прочие редкие металлы, окислам которых с тех пор стали придавать состав R^2O^3, при чем скандий ответил, по исследованию Нильсона, ожидавшемуся экабору Sc = 44,1. Впоследствии число металлов этого разряда стало умножаться, и ныне более или менее известны перечисленные в гл. 17. Окислам (основным) всех их приписывается однообразный состав R^2O^3 — на основании сходства с вышеупомянутыми окислами R^2O^3 редких металлов, получивших надлежащее место в периодической системе элементов. Для некоторых редких металлов, с формой окислов R^2O^3, нет места в III группе периодической системы, хотя от Ce = 140 до Ta = 183 и есть два ряда свободных мест для элементов с атомными весами, именно от величины 140—183. Тут мое личное мнение еще ни на чем не остановилось, и тут я вижу одну из труднейших задач, представляемых периодической законностью, но исследование многих из этих металлов очевидно не достаточно для твердого суждения о составе их окислов, а иногда и о самой самостоятельности, почему я считаю рановременным делать окончательное заключение. На съезде русских естествоиспытателей 1901 г. проф. Браунер предложил поместить все редкие металлы около Ce, считая их атомный вес от 140—183, в особую добавочную группу. Не имея возможности отрицать такое заключение, я полагаю, однако, что будет осторожнее оставить этот вопрос открытым, тем более, что Yb = 173 (один из лучше исследованных редких металлов) хорошо подходит к III — 10 по величине своего атомного веса.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ЗАКОННОСТЬ

(Основы химии, 7-е издание, 1903 г., стр. 477 — 478)

Высшие водородные и металлоорган. соединения R = H, CH_3 ...	Элементы и их атомные веса	Высшие солеобразные соединения X = $^1/_2O$, (OH), Cl, (NO_3), (OM), где M = K, $^1/_2Ca$, $^1/_3Al$ и т. п.	Простые тела: Состав частицы	Удельн. вес в тв. и жидк. виде	Удельн. объем в тв. и жидк. виде	Температура плавления
RH	H = 1,008		H^2	0,08	max. 12	— 256°
	He = 4,0		He			
RLi	Li = 7,03	LiX	Li	0,59	max. 12	+ 185°
R^2Be	Be = 9,1	BeX^2	Be?	1,64	5,5	+ 950°
R^3B	B = 11,0	BX^3	B^n	2,5	4,4 min.	+1300°?
R^4C	C = 12,0	CX^4	C^n	1,9	6,3	+2700°?
R^3N	N = 14,04	NX . . . NX^5	N^2	1,1	13	215°
R^2O	O = 16,000	OX^2	O^2	1,27	12 min.	— 250°
RF	F = 19,0	FX	F^2	1,14	max. 17	— 210°
	Ne = 19,9		Ne			— 250°?
RNa	Na = 23,05	NaX	Na	0,98	max. 24	+ 97°
R^2Mg	Mg = 24,3	MgX^2	Mg	1,74	14	700°
R^3Al	Al = 27,0	AlX^3	Al	2,6	11 min.	657°
R^4Si	Si = 28,4	SiX^4	Si^n	2,5	11 min.	max. 1300°?
R^3P	P = 31,0	PX^5	P^4	2,2	14	+ 44°
R^2S	S = 32,06	SX^6	S^6	2,07	15	+ 114°
RCl	Cl = 35,45	ClX . . . ClX^7	Cl^2	1,3	max. 27	— 100°
	Ar = 38 ?		Ar			— 190° min.

	K = 39,1	KX
	Ca = 40,1	CaX^2
	Sc = 44,1	ScX^3
	Ti = 48,1	TiX^4
	V = 51,4	VX^5
	Cr = 52,1	CrX^6
	Mn = 55,0	MnX^2 . . . MnX^7
	Fe = 55,9	FeX^6
	Co = 59?	$?CoX^4$
	Ni = 59?	NiX^3
RCu	Cu = 63,6	CuX, CuX^2
R^2Zn	Zn = 65,4	ZnX^2
R^3Ga	Ga = 70,0	GaX^3
R^4Ge	Ge = 72,3	GeX^4
R^5As	As = 75,0	AsX^5
R^2Se	Se = 79?	SeX^6
RBr	Br = 79,95	BrX . . . BrX^7 . . .
	Kr = 81,8	
	Rb = 85,4	RX
	Sr = 87,6	SrX^2
	Y = 89,0	YX^3
	Zr = 90,6	ZrX^4
	Nb = 94	NbX^5
	Mo = 96	MoX^6
	? = 99?	Неизв. экамарганец
	Ru = 101,7	RuX^2 . . . RuX^8

K	0,87	max. 45	+ 60°
Ca?	1,56	26	+ 800°
Sc?	2,5?	18?	1200°?
Ti?	3,6	13	2000°?
V?	5,5	9	max. 2500°?
Cr?	6,7	7,7	1850°?
Mn	7,5	7,3	1500°
Fe	7,8	7,2	1450°
Co	8,6	6,8	1400°
Ni	8,7	6,8 min.	1350°
Cu	8,8	7,2	1054°
Zn	7,1	9,2	419°
Ga?	5,96	11,7	30° min.
Ge	5,47	13,2	max. 900°
As[4]	5,65	13,3	500°
Se[6]	4,8	16	+ 217°
Br[2]	3,1	max. 26	— 7°
Kr			— 100°? min.
Rb	1,5	max. 57	+ 39°
Sr	2,5	35	600°?
Y?	3,4	26	1000°?
Zr[n] ?	4,1	22	1500°
Nb?	7,1	13	1700°
Mo?	8,6	11	max. 2200°?
Ru	12,2	8,3 min.	2000°

Высшие водородные и металлооргаи. соединения $R = H, CH^3 \ldots$	Элементы и их атомные веса	Высшие солеобразные соединения $X = {}^1/_2O, (OH), Cl, (NO^3), (OM)$, где $M = K, {}^1/_2Ca, {}^1/_3Al$ и т. п.
	$Rh = 103{,}0$	RhX^6
	$Pd = 106{,}5$	PdX^4
	$Ag = 107{,}9$	AgX
R^2Cd	$Cd = 112{,}4$	CdX^2
R^3In	$In = 114{,}0$	InX^3
R^4Sn	$Sn = 119{,}0$	SnX^4
R^5Sb	$Sb = 120$	SbX^5
R^2Te	$Te = 127?$	TeX^6
RJ	$J = 127?$	$JX \ldots JX^7$
	$Xe = 128$	
	$Cs = 132{,}9$	CsX
	$Ba = 137{,}4$	BaX^2
	$La = 139$	LaX^3
	$Ce = 140$	CeX^4

От $Ce = 140$ до $Ta = 183$ неизвестен целый большой период. Считая окислы за R^2O^5 сюда входят редкие металлы:

Продолжение

П р о с т ы е т е л а

Состав частицы	Удель. вес в тв. и жидк. виде	Удельн. объем в тв. и жидк. виде	Температура плавления
Rh	12,1	8,5	2000°?
Pd	11,8	9,0	1800°
Ag	10,5	10,3	950°
Cd	8,6	13	320°
In	7,4	14	176° min.
Sn	7,2	16	232°
Sb?	6,7	18	432°
Te?	6,4	20	455°
J^2	4,9	26	115°
Cs?	2,4	max. 56	27° min
Ba?	3,8	36	?
La?	6,1	23	?
Ce	6,6	21	700°?

Pr = 140	Nd = 144	Sm = 150?
Gd = 156,	Tb = 160	Er = 166
Tu = 171	и Yb = 173	

Ta = 183	TaX^5
W = 184	WX^6

Неизвестный элемент: двимарганец? 188?

	Os = 191	OsX^8 . . . . . OsX^8
	Ir = 193	IrX^6
	Pt = 194,9	PtX^4
	Au = 197,2	AuX . . . AuX^3
R^2Hg	Hg = 200,0	HgX^2
R^3Tl	Tl = 204,1	TlX^3
R^4Pb	Pb = 206,9	PbX^4
R^5Bi	Bi = 208	BiX^3 . . . . . BiX^5

Неизвестные элементы с атомн. весом от 208 до 232. Сюда, вероятно, относится радиоактивный радий Rd = 224, открытый г-ми Кюри

Th = 232	ThX^6
Ur = 239	UrX^6

Ta?	10,4	18	?
W?	19,1	9,6	2600°
Os?	22,5	min. 8,5	max. 2700°
Ir	22,4	8,6	2000°
Pt	21,4	9,2	1775°
Au	19,3	10	+1045°
Hg	13,6	15	— 39° min.
Tl	11,8	17	+ 294°
Pb	11,3	18	328°
Bi	9,8	21	269°
Th?	11,1	21	?
Ur?	18,7	13	1700

Глава XXI — «Хром, молибден, вольфрам, уран и марганец»

Стр. 674—676 — Примечание [15 bis]

Между всеми известными химическими элементами уран выдается тем, что обладает наивысшим атомным весом и, принадлежа к VI группе и 12-му ряду (см. предисловие), кругом него нет известных элементов, ни VI—11 и VI—13, ни V—12 и VII—12. Этим обстоятельствам ныне, когда периодическая система элементов оправдывается с разнообразнейших сторон, мне кажется, должно приписать немалое значение для того интереса, который очевидно возрастает по отношению к урану, особенно с тех пор, как с ним оказались связанными два из важнейших — во множестве отношений — открытия физики и химии нашего времени, а именно, открытие аргоновых элементов (особенно гелия) и радиоактивных веществ. Те и другие представляют своего рода неожиданность и крайность, какими-то еще глубоко сокрытыми способами связанные с крайностью в эволюции элементов самого урана. Наивысшая из известных концентрация массы весомого вещества в неделимую массу атома, существующая в уране, уже a priori должна влечь за собою выдающиеся особенности, хотя я вовсе не склонен (на основании суровой, но плодотворной дисциплины индуктивных знаний) признавать даже гипотетическую превращаемость элементов друг в друга и не вижу никакой возможности происхождения аргоновых или радиоактивных веществ из урана или обратно. Убежденный в том, что исследование урана, начиная с его природных источников, поведет еще ко многим новым открытиям, я смело рекомендую тем, кто ищет предметов для новых исследований, особо тщательно заняться урановыми соединениями и прибавлю здесь, что для меня лично уран весьма знаменателен уже потому, что играл выдающуюся роль в утверждении периодического закона, так как перемена его атомного веса (из U = 120 в U = 240) вызвана была признанием этого закона и оправдана (Роско, Раммельсберг, Циммерман и др.) действительностью, а для меня служила (вместе с атомными весами Ce и Be) пробным камнем общности этого закона; к сожалению, природные урановые минералы—по своей редкости—мало доступны большинству исследователей.

Радиоактивные вещества. В 1896 г. Генри Беккерель открыл в урановых соединениях способность испускать особые невидимые лучи (подобные лучам Рентгена и катодным), выделяющиеся постоянно и самостоятельно без всякой видимой затраты внешней энергии (явное отличие от лучей рентгеновских и катодных). Эти лучи способны: а) производить хотя и довольно медленно химические изменения разного рода, напр., действовать на светочувствительную фотографическую пластинку, т. е. давать изображение (которое надо проявлять, как обыкновенную фотографию), окрашивать стекло в фиолетовый или бурый цвет (окрашивание это происходит медленно, но затем остается), даже озонировать воздух и т. п.; б) проникать через непрозрачные для света тела, например через черную бумагу, тонкие пластинки металлов, дерево и т. п. (эта способность проникать для различных радиоактивных лучей не вполне одинакова, так что должно считать радиоактивные лучи не всегда однородными); в) заставлять светиться в темноте такие фосфоресцирующие вещества, как сернистый цинк, платиновосинеродистый барий и т. п. (для полной очевидности необходимо, чтобы радиоактивность вещества была весьма значительна); г) сообщать телам, освещенным этими лучами, временную (иногда очень продолжительную) радиоактивность (это своего рода индукция, временная радиоактивность, напр., в тех помещениях, где много работали с радиоактивными веществами, многие из окружающих предметов приобретают ту же способность, и воздух не служит уже изолятором) и д) сообщать воздуху, через который эти лучи проникают, способность быстро разряжать электростатические заряды (в электроскопах.[1] Последнее свойство, исследованное особенно Рутерфордом и г-ми Кюри, дает возможность измерять величину радиоактивных веществ, так как, при прочих равных условиях (напр. упругости воздуха), способность разряжать в большинстве случаев не зависит от толщины слоя радиоактивного вещества, а только от величины поверхности, от толщины слоя воздуха и радиоактивной способности исследуемого вещества, хотя бы взятого в растворе. В этом отношении должно заметить, что искусственно извлеченные (как сказано далее) вещества превосходят природные урановые минералы в сотню тысяч раз по своей радиоактивности.

Неожиданная своеобразность вновь открытого свойства побудила к тому, что многие вслед за Беккерелем (особенно же г-н и г-жа Кюри, Рутерфорд, Афанасьев, Гизель и др.) стали искать радиоактивность в разнообразнейших телах природы и химических препаратах. С первого же раза оказалось, что способность эта почти исключительно принадлежит соединениям двух элементов — урана и тория, которые по периодической системе отличаются тем, что обладают наивысшим весом атома между всеми элементами. Особенно характерно то обстоятельство, что радиоактивное свечение оказалось почти вовсе не зависящим от предварительного освещения, чем резко отличаются лучи этого рода от тех, которые получаются при фосфоресценции. Вещества, взятые прямо из копей или долгое время хранимые в темноте, совершенно точно так же радиоактивны, как и те, которые лежали на свету. Изменение температуры также мало влияет на радиоактивность. Металлический уран, сплавленный в электрической печи, также радиоактивен, как и свежеприготовленный, но по видимости при холоде жидкого воздуха радиоактивность возрастает.

Говоря вообще, радиоактивность оказалась почти пропорциональною содержанию урана или тория, так что между препаратами урана сам металл более деятелен, чем его соединения. Но так как некоторые из природных урановых минералов, напр., урановая медная руда, называемая хальколитом, и некоторые сорты урановой смоляной руды (Pechblende) оказались более радиоактивными, чем по пропорции содержания урана, и даже более, чем сам металл, и так как дробным осаждением или вообще разделением удалось выделить вещества более радиоактивные, то гг. Кюри вывели заключение о существовании особых радиоактивных элементов. До сих пор признают три таких элемента: **радий**, сходный с барием, **полоний**, сходный с висмутом, и **актиний**, сходный с торием (а выделяется с железом), но доныне удалось выделить в более чистом виде только радий. Соединения радия, полония и актиния извлекли из тех остатков, которые получаются при обработке урановых и ториевых руд, но количественное содержание столь мало, что из многих тонн урановой смоляной руды до сих пор удалось получить в чистом виде едва несколько дециграммов хлористого радия. Урановая смоляная руда (Pechblende) представляет очень сложный состав и содержит множество простых тел, разделяя которые получают между прочим и вещества, реагирующие как барий, висмут и торий, и вот в них-то и содержатся указанные радиоактивные элементы. Так, напр., полоний выделяется вместе с висмутом, и если его превратить в сернистый висмут, то первый возгон оказывается наиболее радиоактивным и считается за соединения полония. Полоний осаждается H^2S из очень кислого раствора ранее висмута и выпадает из азотнокислого раствора от воды также ранее висмута, но вместе с ним сурьма его выделяет из растворов (Marckwald, 1902). Актиний, признанный Дебиерном (Debierne), выделяется с торием и осаждается ранее его как от серноватистонатровой соли, так и от перекиси водорода. **Радий** получен в наиболее чистом виде г-дами Кюри (в 1899—1902 гг.) на основании того, что хлористый радий менее хлористого бария растворим как в воде, так и в водном спирте, равно как и в соляной кислоте; углеаммиачная соль осаждает соль радия только после осаждения бария. Для него Демарсе исследовал спектр и в нем нашел характер, сходственный со спектрами щелочноземельных металлов, наиболее же резкие (барию не свойственные) линии спектра от искр отвечают длинам волн 482,6; 468,3; 453,3; 434,1; 381,5 и 365,0 миллионных миллим. Пламя окрашивается от радия в карминово-красный цвет (Гизель). В 1902 г. г-жа Кюри определила, что атомный вес радия, в наиболее чистом препарате, придавая состав $RdCl^2$, равен 223 до 225, т. е. в среднем около 224, что и дает ему место во II группе в 12 ряду периодической системы. Чистая соль, выделенная в кристаллах, бесцветна и в темноте светится, а при сохранении окрашивается в желтый или розовый цвет, но растворенная опять дает бесцветные кристаллы. $RdBr^2$, озонируя воздух, становится щелочным, при чем Гизель (1902) заметил образование сильно радиоактивного газа, природа которого еще не исследована. Дальнейших сведений химического свойства об радиоактивных элементах еще до сих пор не получено, и

[1] Фосфор, окисляясь во влажном воздухе, также сообщает ему ту же способность или, как говорят ныне часто, ионизирует воздух. Лебон (1900) заметил, что безводный сернокислый хинин, притягивая влагу воздуха, также ионизирует его.

необходимо заметить, что существующие сведения дают некоторые поводы, если не сомневаться в существовании отдельных вышеназванных элементов, то не им исключительно приписывать радиоактивность, т. е. считать ее состоянием вещества, но не качеством, принадлежащим исключительно атомам определенных элементов, особенно потому, что первоначально это качество казалось принадлежащим урану * и торию. Притом Гизель показал, что радиоактивность препаратов радия при их хранении увеличивается, а для полония уменьшается (как индуцированная), а Рутерфорд нашел, что, осаждая аммиаком раствор тория почти до конца, получается в остатке раствор наиболее радиоактивный, но уменьшающий свою способность с течением времени, тогда как осадок главной массы гидрата тория первоначально мало активен, но в нем постепенно активность возрастает. Гофманн (1902) получил препараты урана и др. совершенно лишенные радиоактивности, но приобретающие ее при сохранении в запертом сосуде. Особенно же поразительно то обстоятельство, что незамкнутая медная (или алюминиевая) проволока, наэлектризованная на отрицательном полюсе сильной румкорфовой спирали (потенциал в несколько тысяч вольт), приобретает радиоактивность в верхнем своем слое (Elster und Geitel, 1902) и, сняв его (напр., шкуркой), получают радиоактивное вещество. По моему мнению, в настоящее время радиоактивность можно считать *свойством или состоянием*, в которое могут притти довольно разнообразные (но едва ли всякие) вещества, подобно тому как некоторые тела могут быть намагничены, и на радиоактивные вещества можно глядеть как на такие, которые способны приходить в такое состояние, подобно тому как железо, сталь и кобальт могут быть намагничены. Мне кажется затем вероятным, что радиоактивность связана со свойством вещества поглощать из окружающего пространства и выделять в него особое, еще неизвестное вещество, быть может близкое к тому, которое образует мировой эфир и проницает все тела. Особым указанием в этом последнем отношении служат два обстоятельства: во-первых, то, что в урановых и ториевых минералах найдены гелий, аргон и т. п. газы, в особом состоянии (см. гл. 5, стр., 181), а эти газы повидимому составляют своего рода переход к веществу, наполняющему небесные пространства, как видно из исследований солнечной короны, северных сияний и т. п. явлений, и, во-вторых, то, что гг. Кюри и др. при накаливании природных урановых соединений получили газ, обладающий радиоактивными свойствами, но их теряющий. Вообще же предмет этот представляет одно из блистательнейших открытий, но в то же время и одно из наиболее загадочных конца XIX столетия, и можно надеяться, что его разработка (предметом этим занимаются многие ученые) будет немало содействовать дальнейшему реальному выяснению существующих сведений как о свете и электричестве, так и о мировом эфире.

---

* Крукс считает, что получил уран, совершенно лишенный радиоактивности, подвергая щавелевоурановую соль дробной кристаллизации.

Отдельное издание. С.-Петербург. Типо-литография М. П. Фроловой. 1905. Стр. 1—40.

XXXIV

ПОПЫТКА ХИМИЧЕСКОГО ПОНИМАНИЯ МИРОВОГО ЭФИРА

Предисловие

Осенью 1902 г. редактор готовившегося тогда выступить в свет «Вестника и библиотеки самообразования» стал просить меня, чтобы я написал для первых нумеров статью по какому-либо из вопросов, меня занимавших. Основная мысль начинавшегося издания была мне сочувственна и я, без дальних обсуждений, написал статью под названием: «Попытка химического понимания мирового эфира» (октябрь 1902 г.). Избранный предмет давно занимал мои мысли, но по разнообразного рода соображениям мне не хотелось еще говорить о нем, особенно же потому, что меня самого не вполне удовлетворяли те немногие выяснения, которые считал могущими выдерживать критику, и я все ждал от опытов, которыми намерен был продолжить свои первые попытки, ответов, более обнадеживающих в правильности родившихся умозаключений. Годы однако уходили, дела более настоятельные отрывали, да никто и не затрагивал вопроса, казавшегося мне жгучим, вот я и решился сказать в отношении к нему — что и как умею, ничуть не претендуя на его решение, хотя бы приближенное. Притом предмет соприкасается со многими областями естествознания и мне казался доступным для популяризации. Считая свои мысли еще далеко не зрелыми, но содержащими много подробностей, достойных интереса даже для лиц, желающих расширить свое образование, я старался изложить дело в популярной форме, вовсе не думая о научной новизне и даже предполагая, что высказываемый мною ход суждений имеется у многих ученых, но не выражается ими лишь потому, что у ряда реальных посылок нет да и быть скоро не может — реального заключения.

Мое удивление было очень велико, когда из частных писем от моих заграничных ученых собратов и из печатных отзывов английских и американских журналов я узнал, что статью мою читают с интересом в кругах, для которых она совершенно не приготовлялась. Перевод ее явился даже на всесветном «эсперанто». Все это заставляет меня думать, что кроме самостоятельности в моих соображениях есть свое-

временность, несмотря на абстрактность, популярность изложения и явную незаконченность.

Воспроизвожу всю статью, ничего не убавляя и не прибавляя (кроме мелких редакционных изменений) преимущественно по той причине, что многие спрашивают ее у меня и я ничем не могу их удовлетворить. Теперь, когда прошло почти три года со времени первоначального печатания предлагаемой статьи, мне хотелось бы сделать не мало добавлений — к ее началу (к концу же — не могу много добавить), но я не решаюсь на это теперь, а откладываю до последних глав своих «Заветных мыслей», потому что их предполагаю посвятит изложению научного миросозерцания — не вообще и во всяком случае без критики существующего, а лишь с желанием передать то, что с годами у самого меня уложилось в спокойное суждение. Мои «Заветные мысли» (поныне явилось 7 глав, в трех выпусках) начаты в 1903 г., т. е. до начала японской войны и ранее тех внутренних русских событий, которые (в 1905 г.) нарушили так или иначе существовавшее у нас равновесие, а разгоревшись заставили очень многих ждать мер и суждений лишь резких и спешливо революционных (в том смысле, какой объяснен на стр. 223 моих «Заветных мыслей»), какими мои соображения и предложения не могут да и не должны быть, хотя вся книга задумана именно в предвидении совершающегося и ради его рассмотрения с «постепеновской» точки зрения. Так как подобные суждения теперь, в этот момент, очевидно, не уместны, то я сперва решился не выпускать того, что уже напечатано в виде продолжения «Заветных мыслей», а затем и прекратил самое писание, дожидаясь событий, которые должны же привести к новому уравновешенному положению наше общественное сознание. Тогда я предполагаю приняться за окончание начатой книги, т. е. за изложение своих мнений о промышленности России, об управлении ею и о научном миросозерцании, могущем по моему крайнему разумению удовлетворить многих рассудительных русских в такой же мере, в какой оно самого меня удовлетворяет в последние годы. В эпоху столкновений и всякого спеха рассуждать спокойно даже самому трудно, а потому лучше подожду. А если до ожидаемого вскоре разумного конца совершающихся у нас событий дожить мне не придется, т. е. если мое мировоззрение со мной помрет, — беды ни для кого не будет. Ведь мысли, особенно заветные, дело действительно свободное или вольное, ими нельзя распоряжаться, как бы хотелось, если, как у меня, те мысли внушены не отрывочными явлениями и не минутным наитием, а всею совокупностью виденного, узнанного и продуманного. Малая часть этого вырвалась в самом начале предлагаемой статьи, и, признаюсь, этим я вполне доволен.

Д. Менделеев

Июль 1905 г.

Попытка химического понимания мирового эфира

Как рыба об лед, испокон веков билась мысль мудрецов в своем стремлении к единству во всем, т. е. в искании «начала всех начал», но добилась лишь того, что все же должна признавать нераздельную однако и не сливаемую, познавательную троицу вечных и самобытных: вещества (материи), силы (энергии) и духа, хотя разграничить 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 выдержало пытливости мышления, потому что выражает крайность, главное, потому, что покоя ни в чем, даже в смерти, найти не удается, а духовное мыслимо лишь в абстракте, в действительности же познается лишь через 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 веществом. Ни совершенно слить, ни совершенно отделить, ни представить какие-либо переходные формы для духа, силы и вещества не удается никому, кроме явных мистиков и тех крайних, которые не хотят ничего знать ни про что духовное: разум, волю, желание, любовь и самосознание. Оставим этим мистикам их дуализм, а обратим внимание на то, что вечность, неизменную сущность, отсутствие нового происхождения или исчезновения 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 постоянной, эволюционной 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, [1] и от еще

[1] 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-либо 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 попутно (конечно, против воли разумных педагогов) и невольно заражается молодежь, когда в основу начального общего образования кладут обладание классической подготовкой. Классическая мудрость вошла во все реальное, но с классическими

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, эволюций и связей: вещества, сил и духа.

Так, сколько я понимаю, мыслят вдумчивые естествоиспытатели-реалисты, [2] и это их в некоторой мере успокаивает, когда они изучают вещество, его формы и силы, в нем действующие, и когда они стремятся узнать их предвечные закономерности. Но у них есть свои побочные причины постоянного 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» (ether): «жидкость невесомая, упругая, наполняющая пространство, проникающая во все тела и признаваемая физиками за причину света, тепла, электричества и проч.». Сказано немного, 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 движения 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 показать весомости, если эта жидкость всюду и все проникает, как нельзя было 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 грамма, если куб. метр воды весит около 1 000 000 граммов, [3] а для легчайшего — водородного газа при 0° и при обыкновенном атмосферном

глупостями пора бы покончить, как кончили со многим и многим, неизбежным в первые периоды появления строгого мышления. Лучше уж сочинять новый вздор, чем повторять старый, приведший классиков к непрочности как в мышлении, так и в общественных отношениях.

[2] 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 уже очень немного, спиритуалистов же и подавно.

[3] Другие, например, между русскими И. О. Ярковский, в брошюре: «Плотность светового эфира» (Брянск 1901 г. 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.

давлении куб. метр весит около 90 граммов. 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 свойствен указанный вес? Ведь и для воды и водорода при ничтожно малых давлениях или при громадных повышениях температуры должно ждать 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 получится согласие с известными космогоническими гипотезами Канта, Лапласа и др., стремящимися выяснить единство плана образования миров, поймется однообразие химического состава 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 непризнаваемые 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. [4] Но в наблюдении очень малых давлений встретились непреоборимые трудности, тем большие, что для определения очень малых давлений оказалось невозможным заменить ртуть более легкими жидкостями (напр., 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 не-

[4] Уже с 70-х годов 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 при первых опытах. Теперешний мой ответ иной, он тоже не вполне удовлетворяет меня. И я бы охотно еще помолчал, но у меня уже нет впереди годов для размышлений и нет возможностей для продолжения опытных попыток, а потому решаюсь изложить предмет в его незрелом виде, полагая, что замалчивать — тоже неладно.

возможным 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 километров над уровнем наших морей — чересчур большие величины. Поэтому представление об эфире, как сильно разреженном газе атмосферы, не может доныне подлежать опытному исследованию и измерению, которые одни способны наводить (индуцировать) мысль на правильные пути и приводить затем к следствиям, опять подлежащим опытной и измерительной поверке.

Но и помимо этого, представление о мировом эфире, как предельном разрежении 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 то 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 итти далее, считаю неизбежно необходимым оговориться 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 нее свой 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 сжижаются 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 (напр., 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 индиферентность старается во всем усмотреть «рабочую гипотезу», вдумчивому естествоиспытателю, ищущему саму действительность, какова она есть, и не довольствующемуся смутными картинами 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 слыхал 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 сложенным 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 образование 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 Эммены в С.А.С. Штатах, стремящиеся, по манере алхимиков, превратить серебро в золото, или такие ученые, как Фиттика (F. Fittica), в Германии, который еще недавно, в 1900 году, 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 принуждения, или недостаточная точность исследования, и вновь [5] защищать индивидуальную самобыт-

[5] 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 $\frac{24 \text{ мая}}{4 \text{ июня}}$ 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.

ность 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 отдельностей, 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 останавливаться), но и по причине великой упругости, 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, которые Грем изучал для каучука в отношении многих газов, а Девилль и др. нашли для железа и платины по отношению к водороду. [6]

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.

---

[6] Ныне (с 1904 г.) доказана проницаемость газов при повышенной температуре не только для стекла, фарфора и т. п., но и для кварца.

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 накопляться 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 уравняются, 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 отношении ко всем веществам, должно 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 диссоциационная, 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 несколько лет 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. чужде

известной действительности. Но вот в 1894 г. лорд Релей и проф. Рамзай открывают в воздухе аргон и определяют его как недеятельнейшее 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 недеятельных, 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. [7] Для этих пяти новых газов, составляющих вместе с открытием радиоактивных веществ одни из блистательнейших опытных открытий конца XIX века, до сих пор не получено никаких сложных соединений, хотя в них ясно развита способность сжижаться и 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 на чисто химической почве, мы старались сперва показать невозможность понимания эфира ни как рассеянный пар или газ всюду распространенных веществ, ни как атомную пыль первичного вещества, из которого нередко еще доныне 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 трех состояниях веществ: газообразном, жидком и твердом. Тут не надо признавать, как то делает Крукс, особого четвертого состояния, ускользающего от реального понимания природы вещей. Таинственная, 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 образовать — 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 имеет свой вес; это неизбежно приписать ему, если не отвергать

[7] Газы аргоновой группы описаны подробнее в последних изданиях моего сочинения «Основы химии».

ради него всей концепции естествознания, ведущего начало от Галилея, Ньютона и Лавуазье. Но если эфир обладает столь сильно развитою проницаемостью, что проходит через 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 об 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, мне кажется, не только не противоречит общераспространенному представлению о мировом эфире, но прямо с ним согласуется. Добавка, нами 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 неспособных 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, напр., над сопротивлением эфирной среды движению небесных светил, над следованием за Бойль-Мариоттовым или Вандер-Ваальсовым 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; после же такого или иного ответа на этот вопрос, 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 высокой степенью проницаемости, что в физико-химическом смысле значит, что его частицы имеют относительно малый вес и обладают высшею, чем для каких-либо иных газов, скоростью своего поступательного движения, [8] и 2) эфир есть простое тело, лишенное способности сжижаться и вступать в частичное химическое соединение и реагирование с какими-либо другими простыми или сложными веществами, хотя способное их проницать, подобно тому

[8] 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 это, мы бы усложнили еще более рассмотрение предмета, а потому, ради упрощения, я говорю далее лишь об однородном предельном газе, могущем представлять собою свойства, принадлежащие эфиру.

как гелий, аргон и их аналоги способны растворяться в воде и других жидкостях.

Дальнейшие стороны моей попытки — понять природу эфира — так тесно связаны с гелием, аргоном и их аналогами и с периодическою системою 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 уже Дюма, Ленссеном, Петтенкофером и другими между величинами атомных весов сходственных элементов, мною была выставлена периодическая зависимость между свойствами всех элементов и их истинными (т. е. по системе Авогадро-Жерара с дополнениями Канницаро 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-й, вышедший в 1870 году, и статьи мои в журнале Русского Химического Общества 1869 г.) система элементов начиналась с группы I-й 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 давлении и температуре. Никогда мне в голову не приходило, что именно водородом должен начинаться ряд элементов, хотя легче его не было и еще поныне между известными нет ни одного другого элементарного или сложного газа. 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 (ныне уже скончавшимся) хорошим другом и научным собратом. Предсказания эти были, по существу, тем, что называется в математике интерполированием, т. е. нахождением промежуточных точек на основании крайних, когда известен закон (или направление кривой, его выражающей), по которому точки следуют друг за другом. Поэтому оправдание предсказанного есть не что 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. Экстраполировать, т. е. находить точки вне пределов известного, нельзя было на основании еще неупроченной законности. Но когда она утвердилась, можно на это решиться, и то, что дальше будет сказано об эфире, как элементе, гораздо более легком, чем водород, составляет такое экстраполирование. Решимость моя, при той осторожности, какая должна быть свойственна всякому деятелю науки, определяется двумя соображениями. Во-пер-

вых, я думаю, что откладывать — по старости лет — 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 такое дробление должно считать не столько метафизическим, сколько метахимическим представлением, вытекающим 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-нибудь 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, хотя рискованным, но своевременным говорить о химической природе эфира, тем более, что, сколько мне известно, об этом предмете еще никто не говорил более или менее 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 сознал, 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 дру-

гих веществ. Так, кремнезем, происходящий с отделением тепла из кремния и кислорода, менее последних способен к химическим реакциям. Подобное же представление о природе аргона и о связи его с азотом высказано было затем известнейшим ученым Бертело. 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 1, а для N^3 надо ждать плотности около 21, так как вес частицы $N^3 = 3.14 = 42$, а плотность близка к половине веса частицы; 2) гелий, открытый тем же Рамзаем в 1895 г., представляет плотность, по водороду, около 2-х и обладает такою же полною химической 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 ксенона, 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[9] 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 в 760 миллим.) или той, при которой достигается упругость, равная атмосферной и могут существовать — при указанном давлении — как жидкая, так и газообразная фазы:

---

[9] 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 и 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). О том, что частицы аргона и его аналогов содержат по одному атому, суждение получено на основании сравнительного изучения физических свойств этих газов.

	Гелий	Неон	Аргон	Криптон	Ксенон
Химич. знак и состав частицы	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Вес атома и частицы, считая O = 16[10]	4,0	19,9	38[11]	81,8	128
Наблюденная плотность, считая H = 1	2,0	9,95	18,8	40,6	63,5
Наблюденная температура кипения	ниже —262°	—239°	—187°	—152°	—100

Это напоминает то, что известно для галоидов:

	Фтор	Хлор	Бром	Иод
Состав частицы	F^2	Cl^2	Br^2	J^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

В обеих группах температура кипения явно возрастает по мере увеличения атомного или частичного веса. [12] 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 первее 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.

---

[10] Укоренившееся за последнее время обыкновение принимать атомный вес кислорода ровно за 16, при чем 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 по той причине, 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.

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

[12] Примечательно притом, что у аргона Ar и фтора F^2 частичный вес почти одинаков и оба кипят при — 187° (примерно как N^2 и CO, которые кипят около —193°), но закон изменения температур кипения в обеих группах явно различный.

Хотя я должен предполагать, что сущность периодической системы известна читателям, но все же считаю неизлишним напомнить о том, что, располагая элементы 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 дроби — 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	Кремний	Фосфор	Сера	Хлор

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

$$Na^2O \quad MgO \quad Al^2O^3 \quad SiO^2 \quad P^2O^5 \quad SO^3 \quad Cl^2O^7$$

и если состав всех представить с двумя атомами элемента:

$$Na^2O \quad Mg^2O^2 \quad Al^2O^3 \quad Si^2O^4 \quad P^2O^5 \quad S^2O^6 \quad Cl^2O^7,$$

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 (напр., 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 г р у п п у н у л е в у ю, [18] чем уже сразу выразится индиферентность этих элементов, а при этом неизбежно было ждать для элементов этой группы атомных ве-

[18] Сколько мне известно, в литературе предмета первое упоминание нулевой группы сделано было г. Еррера в заседании 5 марта 1900 года в Бельгийской Академии (Academie 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.

сов 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. [14] Это априорное суждение было оправдано действительностью, как видно из следующего сопоставления:

Галоиды	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 [15]	Xe = 128	Cs = 132,9

Распределение элементов по перио

Газообразные водородные соед.	Высшие солеобразн. окислы	Группы	Легчайшие типические элементы		
	O	0		He = 4,0	Ne = 19,9
	R^1O	I	H = 1,008	Li = 7,03	Na = 23,05
	RO	II		Be = 9,1	Mg = 24,36
	R^2O^3	III		B = 11,0	Al = 27,1
RH^4	RO^2	IV		C = 12,0	Si = 28,2
RH^3	R^2O^5	V		N = 14,01	P = 31,0
RH^2	RO^3	VI		O = 16,00	S = 32,06
RH	R^2O^7	VII		F = 19,0	Cl = 35,45
0	0	0	He = 4,0	Ne = 19,9	Ar = 38

Высшие солеобразн. окислы: O; R^1O; RO; R^2O^3; RO^2; R^2O^5; RO^3; R^2O^7

---

[14] Сопоставление ат. весов аргоновых элементов с ат. весом галоидов и щелочных металлов словесно сообщил мне 19 марта 1900 г. проф. Рамзай в Берлине, а потом напечатал об этом в «Phylosophical 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 не раз выставляли аргоновые элементы, как укор периодической системе, потому что я поджидал, что скоро обратное всем будет видимо.

[15] Хотя из данных Стаса и новых (1902 г.) определений Ладенбурга и др. следует, что атомный вес иода немного менее 127 (126,96 — 126,88), 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 галоидов другими. Атомные веса даны с таким числом знаков, что в последней цифре можно признавать еще некоторую погрешность.

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.

дам (столбцы) и группам (строки):

Группы	Элементы четных рядов				
0	Ar = 38	Kr = 81,8	Xe = 128	—	—
I	K = 39,15	Rb = 85,5	Cs = 132,9	—	—
II	Ca = 40,1	Sr = 87,6	Ba = 137,4	—	Rd = 225
III	Sc = 44,1	Y = 89,0	La = 138,9	Yb = 173	—
IV	Ti = 48,1	Zr = 90,6	Ce = 140,2	—	Th = 232,5
V	V = 51,2	Nb = 94,0	—	Ta = 183	—
VI	Cr = 52,1	Mo = 96,0	—	W = 184	U = 238,5
VII	Mn = 55,0	? = 99	—	—	
VIII	Fe = 55,9	Ru = 101,7	—	Os = 191	
	Co = 59	Rh = 103,0	—	Ir = 193	
	Ni = 59	Pd = 106,5	—	Pt = 194,8	
	Cu = 63,6	Ag = 107,9	—	Au = 197,2	
	Zn = 65,4	Cd = 112,4	—	Hg = 200,0	
	Ga = 70,0	In = 115,0	—	Tl = 204,1	
	Ge = 72,5	Sn = 119,0	—	Pb = 206,9	
	As = 75,0	Sb = 120,2	—	Bi = 208,5	
	Se = 79,2	Te = 127	—	—	
	Br = 79,95	J = 127	—	—	
	Kr = 81,8	Xe = 128	—	—	

Элементы нечетных рядов

Хотя такое распределение элементов лучше всего выражает периодический закон, но нагляднее нижеследующее, помещенное на стр. след. распределение по группам и рядам, где под знаками *x* и *y* я уже означил ожидаемые ныне мною еще неизвестные элементы, с атомными весами меньшими, 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 году 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 остерегся испортить впечатление предлагавшейся новой

системы, если ее появление будет сопровождаться такими предположениями, как об элементах легчайших, 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. [16] Из них обратим внимание сперва на элемент 1-го ряда 0-й группы. Его означим через *y*. Ему, очевидно, будут принадлежать коренные свойства аргоновых газов. Но прежде всего следует получить понятие о 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 Ce = 140 и 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 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 Cl : F = 35,45 : 19,0 = 1,86, то точно так же находим

группа	VII	Cl	: F	= 1,86
„	VI	S	: O	= 2,00
„	V	P	: N	= 2,21
„	IV	Si	: C	= 2,37
„	III	Al	: B	= 2,45
„	II	Mg	: Be	= 2,67
„	I	Na	: Li	= 3.28
„	0	Ne	: 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 0-й группы оно изменяется

[16] 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 мн. 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.

Периодическая система элементов по группам и рядам

Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ							
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
0	*x*	—	—	—	—	—	—	—	
1	*y*	Водород **H** 1,008	—	—	—	—	—	—	
2	Гелий **He** 4,0	Литий **Li** 7,03	Берилий **Be** 9,1	Бор **B** 11,0	Углерод **C** 12,0	Азот **N** 14,01	Кислород **O** 16,00	Фтор **F** 19,0	
3	Неон **Ne** 19,9	Натрий **Na** 23,05	Магний **Mg** 24,36	Алюминий **Al** 27,1	Кремний **Si** 28,2	Фосфор **P** 31,0	Сера **S** 32,06	Хлор **Cl** 35,45	
4	Аргон **Ar** 38	Калий **K** 39,15	Кальций **Ca** 40,1	Скандий **Sc** 44,1	Титан **Ti** 48,1	Ванадий **V** 51,2	Хром **Cr** 52,1	Марганец **Mn** 55,0	Железо **Fe** 55,9 / Кобальт **Co** 59 / Никкель **Ni** 59 (Cu)
5		Медь **Cu** 63,6	Цинк **Zn** 65,4	Галлий **Ga** 70,0	Германий **Ge** 72,5	Мышьяк **As** 75	Селен **Se** 79,2	Бром **Br** 79,95	
6	Криптон **Kr** 81,8	Рубидий **Rb** 85,5	Стронций **Sr** 87,6	Иттрий **Y** 89,0	Цирконий **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** 107,93	Кадмий **Cd** 112,4	Индий **In** 115,0	Олово **Sn** 119,0	Сурьма **Sb** 120,2	Теллур **Te** 127	Иод **J** 127	
8	Ксенон **Xe** 128	Цезий **Cs** 132,9	Барий **Ba** 137,4	Лантан **La** 138,9	Церий **Ce** 140,2	—	—	—	— — —
9	—	—	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	—	Иттербий **Yb** 173	—	Тантал **Ta** 183	Вольфрам **W** 184	—	Осмий **Os** 191 / Иридий **Ir** 193 / Платина **Pt** 194,8 (Au)
11		Золото **Au** 197,2	Ртуть **Hg** 200,0	Талий **Tl** 204,1	Свинец **Pb** 206,9	Висмут **Bi** 208,5	—	—	
12	—	—	Радий **Rd** 225	—	Торий **Th** 232,5	—	Уран **U** 238,5		

наиболее быстро. Поэтому должно полагать, что отношение He : *y* будет значительно более отношения Li : H, а это последнее = 6,97; следовательно, отношение He : *y* будет по крайней мере = 10, а вероятно, что оно будет еще значительнее. А потому, так как атомный вес He = 4,0, то атомный вес *y* 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 солнечном затмении 1869 года, независимо друг от друга, установили спектр этого, еще доныне воображаемого элемента, который особо характеризуется яркозеленою линиею с длиной волны 531,7 миллионных миллиметра (или $\mu\mu$, т. е. тысячных микрона, по означению Ролланда 5317, по шкале Кирхгофа 1474), как гелий характеризуется желтою линиею: 587 $\mu\mu$. 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 корониюю 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-х весовых частей водорода, содержит лишь один атом (как у ртути, кадмия и большинства металлов), то если 0,4 есть наибольший вес атома элемента *y*, 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 Astro-physical Journal, VII, стр. 38) и Роговский в 1899 г. («Известия Р. Астрономического общества», вып. VII, стр. 10), такова, что их частицы могут выскакивать из сферы притяжения земли, [17] то газ, которого плотность по крайней мере в 5 раз меньше, чем водорода, подавно должно считать возможным

[17] 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 километров в секунду, но они считали, что гелия нет в воздухе, и этой предвзятой мыслью соблазнились, что и приводит к необходимости дополнить их содержательнейшие и интереснейшие соображения.

лишь в атмосфере светила столь громадной массы, как солнечная. Но все же этот *y*, 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 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 помассивнее 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 *y*, 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 сверх обычных 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 обладающих конечно весомостью, т. е. подчиняющихся законам того механического притяжения на расстояниях, которое лишено следов специфически химического притяжения, как можно видеть 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, тем более, что оно для разных атомов весьма неодинаково. Задача о мировом эфире, более или менее тесно связанная с задачею 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*, [18] который и решаюсь считать, во-первых, наилегчайшим из всех элементов как по плотности, так и по атомному весу,во-вторых, наибыстрее движущимся газом, в-третьих, наименее способным к образованию с какими-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 — ре-

[18] Мне бы хотелось предварительно назвать его «ньютонием» — в честь бессмертного Ньютона.

альным 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 мыслей 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 видно при допущении сложности элементов никаких выгод или упрощения в понимании 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 реализировании 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 расстояниях. Реального же понимания эфира нельзя достичь, игнорируя его химизм и не считая его элементарным веществом: элементарные же вещества ныне немыслимы 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-концов реалистического изучения этого вещества, хотя его, быть может, и нельзя ни уединить, ни с чем-либо прочно соединить, ни как-либо уловить.

Если для элемента y можно было, как сделано выше, сколько-либо судить о весе атома на основании того, что стало известным по отношению к гелию, то этого нельзя в такой же мере сделать ныне в отношении к элементу x, потому что он лежит на грани, в пределе, около нулевой точки атомных весов, а судить по аналогам гелия о малом атомном весе x 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 Xe : Kr = = 1,56 : 1, Kr : Ar = 2,15 : 1 и Ar : He = 9,50 : 1, то по параболе 2-го порядка найдем, что отношение He : x = 23,6 : 1, т. е. если He = = 4,0, величина атомного веса x = 0,17, что должно считать за наивысшую из возможных величин. Гораздо вероятнее принять вес атома x еще во много раз меньший и вот на каких основаниях. Если иско-

мый газ есть аналог гелия, то в его частице должно признать содержание одного (а не двух — как для водорода, кислорода и т. п. 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 $x/2$, если через x 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 $x/2$), 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. [19] Скорость же того собственного 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 измерений 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 расширения газов от температуры. Для водорода (плотность = 1) при $t = 0°$ средняя скорость движения частиц высчитывается на основании того, что литр водорода при 0° и при давлении в 760 миллиметров весит почти ровно 0,09 грамма, равною 1843 метрам в секунду, для кислорода при 0° около 461 метр. (потому что плотность его в 16 раз более плотности водорода), т. е. равна 1843, 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

---

[19] 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 приближенно так, то и тут, как во всей механике и химии, главная сущность вещества состояла бы или сосредоточивалась в его м а с с е. Правильное и простое понимание, например, химических явлений началось с изучения веса (массы) действующих веществ, веса частиц и законностей, 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, ясности 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. 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.

истечения газов из пористых сосудов [20] или из тонких отверстий, так что хотя тут основание гипотетическое, [21] 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 стоградусному термометру), но вовсе не зависит от количеств 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:

$$v = 1843 \sqrt{\frac{2(1+at)}{x}} \qquad (1)$$

В этом выражении x есть искомая величина веса атома, для определения которого надо знать, во-первых, t, а, во-вторых, v, т. е. такую скорость, которая допустила бы возможность движущимся частицам вырываться из сферы притяжения земли, солнца и звезд или приобресть скорость того порядка, с которою в рассказе Жюля 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, не мыслима, и введенный в такое пространство тяжелый предмет, напр., 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, [22] 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,

[20] Легко производимый и поучительнейший опыт, показывающий относительную — сравнительно с воздухом — быстроту движения частиц водорода, описан, напр., в моем сочинении «Основы химии», изд. 8-ое, 1906 г., на стр. 433, а на стр. 432 дан способ расчета скоростей.

[21] Гипотеза состоит в том, что упругость газов или производимое газом давление (на окружающие предметы) объясняется движением частиц и ударами их о преграды.

[22] 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, решимость и время, говорить об этом предмете в особой статье, хотя не считаю предмет этот особенно существенным.

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 $t = -80°$. Тогда при $\alpha = 0{,}00367$, [28] I формула даст:

$$v = \frac{2\,191}{\sqrt{x}}$$

или

$$x = \frac{4\,800\,000}{v^2}, \qquad (II)$$

где x есть атомный вес искомого газообразного элемента — по 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 бы быть бо́льшею, 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 траекторию, форма которой определяется основною 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 профессора Д. К. Бобылева («Курс аналитической механики», часть 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 метрам и среднее напряжение тяжести на поверхности земли = 9,807 метров, потому что напряжение тяжести равно массе, деленной на квадрат расстояния (в нашем случае на квадрат земного радиуса), откуда

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

масса земли = 398 · 10^{12}. [24] Отсюда искомая скорость бросания с поверхности земли должна быть более 11 190 метров в секунду. Если дело идет об удалении частиц с грани атмосферы, то должно взять расстояние от центра земли около 6 400 000 метров, 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 водород и гелий, но и газ *y* (короний?) могут оставаться в земной атмосфере. [25]

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 = 398.10^{12}, к 129.10^{18}. Радиус солнца в 109.5 раз больше земного, т. е. близок к 698.10^{6} метрам. Отсюда находим, что с солнечной поверхности могут удаляться в пространство тела или частицы, обладающие скоростью не менее $\sqrt{\frac{2.129 \cdot 10^{18}}{698 \cdot 10^{6}}}$, т. е. около 608 000 метров в секунду. По формуле (II) для такой скорости находим вес атома *x* 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:

«Вполне 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 = 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 1-й величины, а яркость его спутника в 13,900 раз слабее, чем у самого Сириуса».

---

[24] 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.

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

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

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

	Общая масса двух звезд по сравнению с солнцем	Величина (яркость) звезд
«α Centauri . .	2,00	1 и 3,5
70 Ophiuchi .	1,6	4,1 и 6,1
η Cassiopejae	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»

«Далее 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 ζ 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 массою более солнечной, но есть и много меньшие. Для нашей цели, т. е. для отыскания низшего предела той скорости, которую должны иметь частицы газа, могущего свободно вырываться в пространство из сферы притяжения светила, имеют значение только звезды с массою 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, лишенным 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, напр., в том, что ядро плотнее оболочки, а она окружена постепенно разрежающеюся атмосферою. 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. [26] Для температур звезд, более массивных, чем солнце, также нельзя ждать 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

[26] 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 угодно 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—3000 атмосфер) давлениях, в n атмосфер, объемы всех газов, при всяких температурах, сжимаются не в n раз (против объема измеренного при давлении в одну атмосферу), а в гораздо меньшее число раз; так, напр., для водорода при давлении до 3000 атмосфер — в 3 раза менее, и если куб. метр водорода при давлении атмосферы весит около 90 граммов, то при давлении в 3000 атмосфер — не сжижаясь — весит не 3000×90, или не 270 килограммов, как было бы при следовании Бойль-Мариоттову закону, а только около 90 килограммов. 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. Того 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, напр., 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 немыслимо ни одно тяжелое соединение. Так, напр., 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, кислорода и азота признает предел, а именно даже при абсолютном нуле ($= -273°$) 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 др. 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 тяжелейших металлов, потому что там давления громадны. Если бы закон Мариотта был строг, то куб. дециметр воздуха (вес при одной атмосфере около 1,2 грамм.) при давлении в 10 000 атмосфер (а давление в ядре светил много этого больше) весил бы около 12,0 килограммов, т.-е. воздух был бы тяжелее меди (8,8 килогр.) и серебра (10,5 килогр.) Этого нет и быть не может, что мне и хотелось попутно сделать совершенно ясным.

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 недалека 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 $= 50 \cdot 129 \cdot 10^{18}$ или близка к $65 \cdot 10^{20}$, ее радиус близок к $698 \cdot 10^6$. $\sqrt[3]{50}$ или к $26 \cdot 10^8$. Отсюда следует, что с поверхности такой звезды могут удаляться в пространство тела, обладающие скоростью, близкою к

$$\sqrt{\frac{2.65 \times 10^{20}}{26 \times 10^8}}$$

или к 2 240 000 метрам в секунду (= 2240 километров). Значительность величины, полученной таким образом для скорости v, и приближение ее к той, с которою (300 000 000 метров 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 $3 \cdot 10^8$ метров 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, [27] а потому светило, с поверхности которого могут улететь частицы, обладающие скоростью 300 000 000 метров 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 миллионам. Но, при современном состоянии наших сведений о массах звезд, нет достаточного [28] основания допустить существование подобного громадного светила (в 120 миллионов раз большего, чем солнце), хотя масса луны менее солнца в 25 миллионов раз. Поэтому, мне кажется, возможно считать, что

---

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

[28] Разве для объяснения собственного движения солнца и других звезд около неизвестной центральной массы.

скорость движения частиц искомого нами газа должна быть, чтобы наполнять небесное пространство, более 2 240 000 метров в секунду, но она, вероятно, менее, чем 300 000 000 метров 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 0,000 000 96 до 0,000 000 000 053,

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 средней скоростью, недалекою от 2250 километров в секунду.

В то время, когда я сделал вышеизложенные расчеты, мой ученый друг профессор Дьюар прислал мне свою президентскую речь, сказанную им в Бельфасте при открытии собрания Британской ассоциации естествоиспытателей (1902). 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. [29] Отсюда уже лишь немного шагов до областей неба, еще более далеких, и до необходимости признания наиболее легкого газа, могущего всюду проникать и заполнять 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 изменят сильно своих отношений от присутствия столь легких атомов, каковы атомы *x* или эфирные.

Понятно само собой, 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, я знаю, думают и о котором надо же начать говорить.

---

[29] 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».

Не вдаваясь в развитие изложенной попытки понять эфир, я, однако, желал бы, чтобы читатели не упустили из вида некоторых, на первых 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 выяснить до конца представление об эфире, как среде, передающей световые колебания. Сюда относятся особенно радиоактивные явления.

Считая невозможным описывать [30] 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 лаборатории 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 свойственен преимущественно, но не исключительно железу и кобальту) урановым и ториевым соединениям.

Так как уран и торий, а вместе с ними радий, судя по определениям г-жи Кюри (1902), обладают между всеми известными элементами высшими атомными весами (V = 239, Th = 232 и Rd = 225), 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 образовать 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 скопятся 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 обусловливается согласным общим движением, подобным системе планеты и ее спутников, а это будет зачаток такого соединения, подобный кометам — в мире небесных индивидуальностей, и его

[30] О радиоактивных веществах говорится между прочим в моем сочинении «Основы химии», 8-е изд. 1906 г., дополнение 565, где я старался совокупить все важнейшие на мой взгляд химические о них сведения до средины 1905 г.

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, производимых 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 собой боковой впаянной в горлышки трубкой со стеклянным краном в средине. В одну колбу — при запертом кране — влит раствор радиоактивного вещества, а в другую вложен студенистый белый осадок сернистого цинка, взболтанный в воде. Когда кран, соединяющий обе колбы, заперт, 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 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 лучисто-световые 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 узнанных 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 окружающею средою. Мне кажется, что, представляя эфир, как особый, все проницающий 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, вырывающихся исключительно лишь по той причине, что мне не хочется, чтобы мысли, навеваемые действительностью, пропадали. Вероятно, что подобные же мысли приходили многим, но, пока они не изложены, они легко и часто исчезают и не развиваются, не влекут за собой 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, недеятельнейшего 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 посильный и первичный ответ на этот ближайший вопрос, а в сущности своей она сводится к тому, что ставит этот вопрос на очередь.

Д. Менделеев

Периодическая законность

Основы химии, 8-е издание, стр. 263—264

Высшие водородные и металлоорганич. соединения R = H, CH^3...	Элементы и их атомные веса	Высшие солеобразные соединения X = $^1/_2O$, (OH), Cl, (NO^3), (OM), где M = K, $^1/_2Ca$, $^1/_3Al$ и т. п.	Простые тела: Состав частицы	Удельный вес в тв. и жидк. виде	Удельн. объем в тв. и жидк. виде	Температура плавления
RH	H = 1,008		H^2	0,08	max 12	— 256°
	He = 4,0		He			
RLi	Li = 7,03	LiX	Li	0,59	max 12	+ 185°
R^2Be	Be = 9,1	BeX^2	Be?	1,64	5,5	+ 900°
R^3B	B = 11,0	BX^3	B^n	2,5	4,4 min	+ 1300°?
R^4C...	C = 12,0	CX^4	C^n	1,9	6 3	+ 2700°?
R^3N	N = 14,04	NX ...NX^5	N^2	1,1	13	— 215°
R^2O	O = 16,000	OX^2	O^2	1,27	12 min	— 250°
RF	F = 19,0	FX	F^2	1,14	max 17	— 210°
	Ne = 19,9		Ne			— 250°?
RNa	Na = 23,05	NaX	Na	0,98	max 24	+ 97°
R^2Mg	Mg = 24,3	MgX^2	Mg	1,74	14	700°
R^3Al	Al = 27,1	AlX^3	Al	2,6	11 min	657°
R^4Si...	Si = 28,2	SiX^4	Si^n	2,5	11 min	max 1300°
R^3P	P = 31,0	PX^5	P^4	2,2	14	+ 44°
R^2S	S = 32,06	SX^6	S^6	2,07	15	+ 114°
RCl	Cl = 35,45	ClX... ClX^7	Cl^2	1,3	max 27	— 100°
	Ar = 38?		Ar			— 190° min

Высшие водородные и металлоорганич. соединения R = H, CH^3...	Элементы и их атомные веса	Высшие солеобразные соединения $X = {}^1/_2O$, (OH), Cl, (NO^3), (OM_1, где M = K, $^1/_2Ca$, $^1/_3Al$ и т. п.
	K = 39,1	KX
	Ca = 40,1	CaX^2
	Sc = 44,1	ScX^3
	Ti = 48,1	TiX^4
	V = 51,4	VX^5
	Cr = 52,1	CrX^6
	Mn = 55,0	MnX^2... MnX^7
	Fe = 55,9	FeX^6
	Co = 59?	CoX^4
	Ni = 59?	NiX^3
RCu	Cu = 63,6	CuX, CuX^2
R^2Zn	Zn = 65,4	ZnX^2
R^3Ga	Ga = 70,0	GaX^3
R^4Ge...	Ge = 72,5	GeX^4
R^3As	As = 75,0	AsX^5
R^2Se	Se = 79,2	SeX^6
RBr	Br = 79,95	BrX... BrX^7
	Kr = 81,8	
	Rb = 85,4	RbX
	Sr = 87,6	SrX^2
	Y = 89,0	YX^3
	Zr = 90,6	ZrX^4
	Nb = 94	NbX^5
	Mo = 96	MoX^6
	? = 99?	Неизв. экамарганец

Продолжение

Простые тела

Состав частицы	Удельный вес в тв. и жидк. виде	Удельн. объем в тв. и жидк. виде	Температура плавления
K	0,87	max 45	+ 60°
Ca?	1,56	26	+ 800°
Sc?	2,5?	18?	1200°?
Ti?	3,6	13	2000°?
V?	5,5	9	max 2500°?
Cr?	6,7	7,7	1850°?
Mn	7,5	7,3	1500°
Fe	7,8	7,2	1450°
Co	8,6	6,8	1400°
Ni	8,7	6,8 min	1350°
Cu	8,8	7,2	1054°
Zn	7,1	9,2	419°
Ga?	5,96	11,7	30° min
Ge	5,47	13,2	max 900°
As[4]	5,65	13,3	500°
Se[6]?	4,8	16	+ 217°
Br[2]	3,1	max 26	— 7°
Kr			— 100°? min
Rb	1,5	max 57	+ 39°
Sr	2,5	35	600°?
Y?	3,4	26	1000°?
Zr[n]?	4,1	22	1500°
Nb?	7,1	13	1700°
Mo?	8,6	11	max 2200°?

	Ru = 101,7	RuX^8 ...	RuX^6
	Rh = 103,0		RhX^6
	Pd = 106,5		PdX^4
	Ag = 107,9		AgX
R^2Cd	Cd = 112,4		CdX^2
R^3In	In = 115,0		InX^3
R^4Sn	Sn = 119,0		SnX^4
R^3Sb	Sb = 120,2		SbX^5
R^2Te	Te = 127?		TeX^6
RJ	J = 127?	JX...	JX^7
	Xe = 128		
	Cs = 1 2,9	CsX	
	Ba = 137,4		BaX^2
	La = 139		LaX^3
	Ce = 140		CeX^4

От Ce = 140 до Ta = 183 неизвестен целый большой период. Считая окислы за R^2O^5, сюда входят редкие металлы: Pr = 140, Nd = 144, Sm = 150? Gd = 156, Tb = 160, Er = 166, Tu = 171 и Yb = 173

	Ta = 183	TaX^5
	W = 184	WX^6

Неизвестный элемент: двимарганец 188?

	Os = 191	OsX^8 ...	OsX^6
	Ir = 193		IrX^6
	Pt = 194,8		PtX^4
	Au = 197,2	AuX ...	AuX^3
R^2Hg	Hg = 200,0		HgX^2
R^3Tl	Tl = 204,1		TlX^3
R^4Pb	Pb = 206,9		PbX^4
R^5Bi	Bi = 208	BiX^3	BiX^5

Ru	12,2	8,3 min	2000°?
Rh	12,1	8,5	2000°?
Pd	11,8	9,0	1800°
Ag	10,5	10,3	950°
Cd	8,6	13	320°
In	7,4	14	176° min
Sn	7,2	16	232°
Sb?	6,7	18	630°
Te?	6,4	20	455°
J?	4,9	26	115°
Cs?	2,4	max 56	27° min
Ba?	3,8	36	?
La?	6,1	23	?
Ce	6,6	21	700°?
Ta?	10,4	18	?
W?	19,1	9,6	2600°
Os?	22,5	min 8,5	max 2700°
Ir	22,4	8,6	2000°
Pt	21,4	9,2	1775°
Au	19,3	10	+ 1045°
Hg	13,6	15	— 39° min
Tl	11,8	17	+ 294°
Pb	11,3	18	328°
Bi	9,8	21	269°

Продолжение

Высшие водородные и металлоорганич. соединения $R = H, CH_3$...	Элементы и их атомные веса	Высшие солеобразные соединения $X = {}^1/_2O$, (OH), Cl, (NO_3), (OM), где $M = K$, ${}^1/_2Ca$, ${}^1/_3Al$ и т. п.	Простые тела: Состав частицы	Удельный вес в тв. и жидк. виде	Удельн. объем в тв. и жидк. виде	Температура плавления
Неизвестные элементы с атомн. весом от 208 до 232. Сюда, вероятно, относится радиоактивный радий Rd = 224, открытый г-жею Кюри (см. гл. 21)						
	Th = 232	ThX^4	Th?	11,1	21	?
	Ur = 239	UrX^6	Ur?	18,7	13	1700°

Таблица по периодам

Основы химии, 8-ое издание, стр. 255

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII
			Четные ряды									Mg	Al	Si	P	S	Cl
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Xe	Cs	Ba	La	Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
	—	—	—	Th	—	U							Нечетные ряды				

XXXV

ВЫПИСКИ ИЗ 8-го ИЗДАНИЯ ОСНОВ ХИМИИ

[8 издание, как это ясно исторически, несущественно отличается от 7 издания по содержанию, но Д. И. вынес все примечания на конец издания. Приводим из него выписки:

1) Предисловие. Примечание [5]. Стр. VI. Сравнение химии с механикою.

2) Примечание	[402]	Стр. 612	О более сложных соединениях
3)	[403]	Стр. 612	О перекисях.
4)	[404]	Стр. 612	Нарушение правильностей в группе галоидов.
5)	[405]	Стр. 612—613	Историческая справка.
6)	[406]	Стр. 613—615	О нулевой группе и ее значении для системы и об „эфире".
7)	[407]	Стр. 615—617	О формах изображения периодического закона.
8)	[408]	Стр. 617	О водородных соединениях.
9)	[409]	Стр. 617	Историческая справка.
10)	[410]	Стр. 617—618	„Законы природы исключений не терпят".
11)	[411]	Стр. 618—619	Пример индия и как найден периодический закон.
12)	[412]	Стр. 619	Катализ при помощи хлористых металлов.
13)	[413]	Стр. 619—620	О первичной материи.
14)	[414]	Стр. 620	Периодичность принадлежит элементам, а не соединениям.
15)	[415]	Стр. 620	О магнитных свойствах платины.
16)	[416]	Стр. 620—621	Температура плавления и коэффициент расширения.
17)	[417]	Стр. 621—622	Письмо А. Байкова.
18)	[418]	Стр. 622—623	Удельные объемы.
19)	[419]	Стр. 623—624	Об атомном весе Co, Ni, Te и о положении так наз. редких элементов.

В. К.].

Предисловие

Стр. VI—Примечание [5]

Не думая достичь своим сочинением до полноты справочной книги, я однако старался, чтобы главные моменты науки о химических элементах были выражены в ней под тем углом зрения, который внушен мне долговременным изучением предмета и участием в его современном движении. В дополнениях я все же старался избегать не только всего того, что считают сомнительным, но и тех подробностей, которые входят как в специальные отрасли химии (напр., в аналитическую, органическую, физическую, теоретическую, физиологическую, агрономическую и техническую части химии), так и в отдельные дисциплины естествознания, во многом все теснее и теснее соприкасающиеся с химиею, которая, по моему убеждению, должна занять в естествознании место рядом с механикою. Для этой последней вещество есть система весомых точек, почти чуждых индивидуальности и лишь состоящих в известном подвижном равновесии. Для химии же это целый живой мир с бесконечным разнообразием индивидуальностей как в самых элементах, так и в их сочетаниях. Изучая общее однообразие с механической точки зрения, я думаю, что высшей точки в познании природы нельзя достичь, не принимая в большое внимание индивидуального, в котором химия отыскивает общие законы.

Дополнение к главе XV — «Сходство элементов и периодический закон»

Стр. 612—624 — Примечания: [402—419]

[402] Формы химических соединений еще более сложные, чем RX^7 и RX^8, столь ясно выражающиеся в кристаллогидратах, двойных солях и т. п. соединениях, хотя могут быть рассматриваемы как самостоятельные, но понимаются проще всего, при современном запасе знаний, как сочетания целых частиц, которым нет соответственных двойных соединений, содержащих один атом элементов R и много атомов других элементов RX^n. Вышеуказанные формы от RX до RX^8 исчерпывают случаи прямых сочетаний атомов, и форма $MgSO^4 7H^2O$ — без насилования ныне известных фактов не может быть произведена прямо от форм MgX^n или SX^n, тогда как форма $MgSO^4$ отвечает как типу магниевых соединений MgX^2, так и типу соединений серы SO^2X^2, или, общее, SX^6, где X^2 заменены $(OH)^2$, с заменою здесь H^2 атомом Mg, заменяющим всегда H^2. Однако, нельзя не приметить, что натровые кристаллогидраты часто содержат $10H^2O$, магнезиальные 6 и $7H^2O$, что платиновым двойным солям свойствен тип $Pt\,M^2X^6$ и т. п. При дальнейшей разработке сведений о кристаллогидратах, двойных солях, сплавах, растворах и т. п. *в химическом смысле* слабых соединениях (то-есть легко разрушаемых слабыми химическими влияниями), вероятно, возможно будет иметь для них полное обобщение. Долго предметы эти изучались только попутно или случайно, сведения о них не полны, лишены систематичности, а потому и обобщений для них ныне существует мало. Еще недавно было время Жерара, когда признавались только три типа: RX, RX^2 и RX^3, затем прибавлен тип RX^4 (а именно, Купером, Кекуле, Бутлеровым и др.), преимущественно для обобщения сведений об углеродистых соединениях. И этими типами довольствуются до сих пор многие, производя от них *высшие формы*, напр., RX^5 из RX^3, как, напр., $POCl^3$ из PCl^3, но ныне пришло время ясно видеть, что формы RX, RX^2, RX^3 и RX^4 всего разнообразия явлений не исчерпывают. Поворот стал виден, когда Вюрц показал, что PCl^5 не есть соединение частиц $PCl^3 + Cl^2$, хотя и может на две частицы распадаться, а есть цельная, могущая переходить в пар частица PCl^5, как PF^5, как SiF^4. Время же признания форм еще высших, чем RX^8, по моему мнению, впереди, но оно придет, как ныне уже очевидно, что кристаллогидрат щавелевой кислоты можно и должно

относить к типу CH^4 или, в частности, к типу этана C^2H^6, в котором все атомы водорода заменены остатком воды: $C^2H^2O^42H^2O = C^2(OH)^6$.

[403] Во многих случаях, если перекись элемента происходит в присутствии воды и если вода удерживается, нельзя даже решить, содержится ли кислород в перекиси иного элемента или в перекиси водорода. Так, например, молибден дает высший окисел MoO^3, и он образует гидрат перекиси $Mo^2H^2O^8 = Mo^2O^7H^2O$. Можно полагать, однако, что это есть соединение перекиси молибдена с перекисью водорода: $Mo^2H^2O^8 = 2MoO^3 + H^2O^4$, так как для перекиси водорода известны ее соединения, напр., с BaO^2 и др. (гл. 4).

Несомненно, что сходственные элементы очень часто дают и сходные перекиси и изучение перекисей, как показали исследования Пиччини, Меликова, Писаржевского и др., укрепляет периодическую систему элементов. Но здесь еще не полон фактический материал и еще мало прямых отношений к коренным свойствам элементов, а потому общая система перекисей, по моему мнению, составляет дело будущего.

[404] Аналогия в форме соединений галоидов отчасти нарушается для фтора, который легче, чем Cl, дает высшие формы, подобные кислородным, так, напр., с серою он образует SF^6 (гл. 20), с иодом JF^5, чего не дает хлор. **Пятифтористый иод** получен Муассаном (1902 г.) прямым действием фтора на иод в виде бесцветной жидкости, застывающей при + 8°, кипящей при 97° без разложения и разлагающейся около 500°, притягивающей сильно влагу воздуха и вообще обладающей примечательнейшими реакциями.

[405] В таком виде, в каком изложены здесь периодический закон и периодическая система элементов, они явились в первом издании этого сочинения, начатом мною в 1868 году и оконченном в 1871 году. Излагая совокупность сведений об элементах, мне пришлось много вдумываться в их взаимные отношения. В начале 1869 г. я разослал многим химикам на отдельном листке «*Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве*», а в мартовском заседании 1869 года сообщил Русскому Химическому Обществу «*О соотношении свойств с атомным весом элементов*». Сказанное в этой статье сведено было тогда же мною в следующие заключения: «1) Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную *периодичность* свойств. 2) Сходственные по химическим отправлениям элементы представляют или близкие атомные веса (Pt, Ir, Os) или последовательно и однообразно увеличивающиеся (K, Rb, Ce). 3) Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса соответствует так называемой *атомности* их. 4) Распространеннейшие в природе простые тела имеют *малый* атомный вес, а все элементы с малыми атомными весами характеризуются резкостью свойств. Они поэтому суть типические элементы. 5) *Величина* атомного веса определяет характер элемента. 6) Должно ждать открытия еще многих *неизвестных* простых тел, напр., сходных с Al и Si элементов с паем 65—75. 7) Величина атомного веса элемента иногда может быть исправлена, зная его аналоги. Так, пай Te должен быть не 128, а 123—126. 8) Некоторые *аналогии* элементов открываются по величине веса их атома».

Вся периодическая законность включена в этих строках. В ряде последующих (1870—72 гг.) статей, (напр., в сообщениях Р. Химич. Обществу, Московскому съезду естествоиспытателей, Петербургской Академии и в Анналах Либиха) о том же предмете даются мною лишь приложения тех же начал, оправдавшихся затем трудами Роско, Карнелли, Торпе и др. в Англии, Раммельсберга (по отношению к церию и урану), Л. Мейера (по отношению к уд. объемам элементов), Циммермана (по отношению к урану), более всех Кл. Винклера (открывшего германий и показавшего его тождество с экасилицием) и др. — в Германии, Лекок де Буабодран во Франции (открытие галлия = экаалюминию), в Швеции — Клеве (по отношению к атомным весам церитовых металлов), Нильсона (открывшего скандий = экабору) и Нильсона и Петерсона (определивших плотность пара $BeCl^2$), пражского профессора Браунера (исследовавшего Ce и определившего пай Te) и Пиччини в Италии.

Считаю необходимым сказать, что в своем построении периодической системы элементов я пользовался трудами прежних исследователей: Дюма, Гладстона, Петтенкофера, Кремерса и Ленссена — об атомных весах сходных элементов, но мне были неизвестны труды, предшествовавшие моим: de Chancourtois (vis

tellurique или спираль элементов по их свойствам и эквивалентам) во Франции и J. Newlands (Law of octaves, напр., H, F, Cl, Co, Br, Pd, J, Pt образуют первую октаву, а последнюю O, S, Fe, Se, Ru, Te, Au, Th) в Англии, хотя в этих трудах видны некоторые зародыши периодического закона. Что же касается до исследований профессора Лотара Мейера, касающихся периодического закона, то, судя по самому способу изложения первой его статьи (Lieb. Ann. Suppl. VII, 1870, 354), в самом начале которой цитирован реферат вышесказанного моего исследования 1869 года, очевидно, что периодический закон был взят им в том виде, как он дан мною.

В заключение этой исторической заметки считаю полезным сказать, что нет ни одного сколько-либо общего закона природы, который бы основался сразу; всегда его утверждению предшествует много предчувствий, а признание закона наступает не тогда, когда зародилась первая о нем мысль, даже не тогда, когда он вполне сознан во всем его значении, а лишь по утверждении его следствий — опытами, которые естествоиспытатели должны признавать высшею инстанциею своих соображений и мнений. Поэтому, с своей стороны, я считаю Роско, де Буабодрана, Нильсона, Винклера, Браунера, Карнелли, Торпе и др., оправдавших применимость периодического закона к химической действительности, истинными утвердителями периодического закона, которого дальнейшее развитие ждет еще много новых деятелей.

В таблицах, помещенных в начале книги, атомным весам приданы те величины, которые выведены для них на основании учения об этом предмете, изложенного в гл. 7-й, и которые соответствуют совокупности существующих ныне (1905 г.) сведений об этом предмете, считая — условно — атомный вес кислорода = 16. Но во многих местах книги, ради сокращения и простоты, дроби отброшены, напр., принят H = 1, а не 1,008, Na = 23, а не 23,05 и т. д., тем более, что эти дроби, хорошо известные для нек. элементов, напр., H, Na, Cl и т. п., для большинства элементов не достоверны или сомнительны. В этом последнем случае и в основных таблицах даны атомные веса без дробей, напр., Co = 59, J = 127.

[406] При установлении периодической системы (1869 г.) 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 галоидов, 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-й, а не III-ей 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 удовлетворяющею и аргонным элементам, как объяснено в гл. 5-й, дополн. 166. Эти элементы, по величине их атомных весов, заняли точное место между галоидами 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 период. 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 1-м пред водородом существует элемент нулевой группы с атомным весом 0,4 (быть может это короний Юнга), а в ряде нулевом в нулевой группе — предельного элемента с ничтожно малым атомным весом, неспособного к химическим взаимодействиям и обладающего вследствие того чрезвычайно быстрым собственным частичным (газовым) движением. Эти свойства, быть может, должно приписать атомам всепроницающего ми-

рового эфира. Мысль об этом указана мною в предисловии к этому изданию и в русской журнальной статье 1902 г.

Статья эта к немалому моему удивлению явилась и в переводах на многие языки, напр., на английский, и не только особою брошюрою (An attempt towards a chemical conception of the ether. 1894), но и в приложении к 5-му изданию перевода «Основы химии», сделанному Г. Каменским и изданному фирмою Longmans Green and Co (The principles of Chemistry by D. Mendeleeff 1905). Появление этих переводов, а особенно, потребность в новом третьем издании в английском языке всей моей книги, чрезвычайно трогает мое приверженное отношение к нашей науке и составляет такое нравственное вознаграждение за мою истекающую деятельность, какого я вовсе не смел ожидать. Мне кажется поучительным внимание, оказываемое произведениям моих научных мыслей, преимущественно с той точки зрения, что я всецело придерживаюсь таких реальных научных начал, которые вовсе чужды двух, повидимому господствующих в последнее время течений, в стороны: утилитарного материализма и классического спиритуализма, стремящегося и дух свести к видам физико-механической энергии. Не по эклектизму, а по сознанию, почерпнутому в изучении наук о природе, держусь я той «золотой середины», которая признает реальную невозможность найти «начало всех начал» и побуждает сознавать, что наука не может отличать сразу всего, а принуждена лишь скромно, ступень за ступенью, подниматься в недоступную высь, где индивидуально-частное примиряется с непознаваемым общим. Если бы то скромно-реальное направление научного мышления, которого я держусь, и думаю, что с немалым сонмом других ученых,— взяло опять верх над горделивою уверенностью, с которою ныне часто приходится встречаться, то — по моему крайнему разумению — не только успехи науки ускорились бы, но и стало бы просто легче жить, руководясь добытым, но не останавливаясь пред трудностями, возникающими при стремлении постепенно подняться еще выше и проникнуть еще дальше.

Признание существования *мирового* (или светового) *эфира*, как вещества, наполняющего до конца всю вселенную и проникающего все вещества, вызвано прежде всего с блистательно оправдавшим допущением объяснения причины света при помощи поперечных колебаний этого всепроницающего упругого вещества, что подробно рассматривается физикою. Сближение, даже некоторое отожествление (Максвель), световых явлений с электрическими, хотя по видимости многое изменило в существовавших представлениях, оправдавших в опытах Герца, воспроизводимых в беспроволочном телеграфе, во всяком случае лишь окончательно утвердило колебательную гипотезу света, тем более, что опыт показал одинаковость скорости распространения (волн) света и электромагнитной индукции или колебательных разрядов лейденской банки, хотя волны колебания в этом последнем случае могут достигать длины метра, световые же волны имеют длину волны лишь от 300 до 800 миллионных долей миллиметра. Таким образом в естествознании уже в течении около ста лет укрепилось понятие о воображаемой, упругой и всепроницающей среде, т. е. о веществе мирового эфира. Без него была бы совершенно непонятною передача энергии от солнца и прочих светил. Вещество это считается невесомым лишь потому, что нет никаких способов освободить от него хотя малую долю пространства — эфир проникает всякие стенки. Это подобно тому, что воздух нельзя взвесить, не освободив от него какой-либо сосуд, а воду нельзя весить в решете. Если мировой эфир упруг и способен колебаться, то уже из этого одного следует думать, что он весом (хотя его нельзя взвешивать), т. е. материален, как обычные газы. Если же так, то естественнее всего приписывать эфиру свойства, сходные с аргоновыми газами, потому что эти последние не вступают в химическое взаимодействие ни с чем, а м. эфир, все тела проникая, тоже, очевидно, на них химически не действует; притом гелий оказался уже способным при нагревании проникать даже чрез кварц. Если атомный вес эфира, как аналога аргона и гелия, назовем x (считая H = 1), то плотность будет $\frac{x}{2}$, потому что в частице надо предполагать и для него лишь один атом. Если же так, то квадрат скорости v собственного движения частиц эфира будет, судя по общепризнанной и опытами с диффузией оправданной, кинетической теории газов (см. доп. 63) превосходить квадрат скорости частиц водорода, во сколько плотность водорода превосходит плотность эфира при равных температурах. Температуру небесного

или мирового пространства ныне нельзя считать, по всему, что известно, ниже —100°, вероятно даже около—60°, а приняв среднее — 80° при этой температуре, средняя скорость собственного движения частиц водорода близка к 1550 метр. в секунду, а потому:

$$v^2 : 1550^2 = 1 : \frac{x}{2},$$

т. е.

$$x = 4\,800\,000/v^2.$$

Для того чтобы частицы (атомы) эфира могли наполнять (составлять атмосферу) небесного пространства, скорость их v, очевидно, должна быть столь велика, чтобы, преодолев притяжение всяких небесных светил, они могли вырываться из сферы их притяжения, подобно тому, как тела, брошенные вверх с земли, могут, оторвавшись от земли, взлететь в небесное пространство лишь тогда, когда их скорость более 11200 метров в секунду, судя по соображениям Аналитической механики. Из того, что масса солнца в 325000 раз более массы земли, а радиус в 109,5 раз более земного, на тех же началах рассчитывается, с достоверностью, что для преодоления солнечного притяжения скорость должна достигать 608300 м. в сек.

Если бы представить звезду такой же средней плотности, как у солнца, но в 50 раз его превосходящую по массе, то для того, чтобы вырваться из сферы притяжения такого светила, тело или частицы должны были бы обладать огромною скоростью около 2240000 метров в секунду. Но такие звезды, в 50 раз по массе превосходящие наше солнце, едва ли не составляют крайний предел массы светил, потому что многочисленные наблюдения над собственными движениями двойных звезд показывают, что масса большинства их или меньше солнечной, или превосходит ее лишь в небольшое число раз, и только наш известный астроном Белопольский (1898 г.) для γ Virginis определил общую массу в 32,7 раз превосходящую солнце. А так как яркость обеих звезд (двойной зв.) одинакова, то можно думать, что нет отдельных звезд, превосходящих солнце даже в 30 раз, а тем более в 50 раз. Поэтому можно полагать, что v для частиц эфира недалека (но не меньше) 2000000 метр. в сек., а отсюда, если эфир считать элементарным газом, сходным с аргоном, его атомный вес (принимая H = 1) x недалек от 0,000001. Указанным путем, хотя и чисто гипотетически, объясняются некоторые качества мирового эфира, особенно же его везде присутствие, всепроникание и невозможность опытного его уединения. Можно при этом предполагать, что среда м. эфира, как наша атмосфера, содержит не один, а разные газы в смеси, но такая и вся вышеизложенная гипотеза еще доныне не вызываются с настоятельною потребностью и приведены мною здесь лишь для того, чтобы показать возможность понемногу освещать с реальной точки зрения те громадные области неизвестного, которые предстоит так или иначе если не постичь, то помирить с окружающими нас явлениями и принимаемыми предположениями, не создавая каждый раз совершенно новых понятий, подобных, напр., представлению об эфире, как материи совершенно невесомой, но упругой. На мой личный взгляд (а в свободном деле научного миросозерцания ничего иного и нет, кроме более или менее личных взглядов, потому что нет сдерживающего руководительства опытом), все познается сознанием, т. е. духовно, и только в этом смысле может быть речь об единстве, помимо же того дух, движение (энергия) и вещество (материя) сколько-либо постигаются только не сливаемые, в отдельности, как время и пространство. Когда идет речь о веществе — первее всего рождаются вопросы о его весомости и химической природе, и вышеизложенные соображения о веществе мирового эфира назначаются только для предположительного ответа на указанные вопросы. Такой путь мне представляется согласным со всею историею реальных знаний. Подробнее об этом предмете я говорю в брошюре: «Попытка химического понимания мирового эфира», напечатанной в 1905 г.

[407] Кроме расположения элементов: a) в последовательном порядке по величине их атомного веса, с указанием их аналогий при помощи означения тех или других свойств *элементов* (напр., способности их давать те или иные формы соединений), (что сделано в таблице, помещ. в конце гл. 15), b) расположения их

по периодам (как сделано в начале книги, после предисловия) и с) по группам и рядам или малым периодам (как сделано там же), мне известны следующие способы выражения периодической зависимости элементов: 1) *В плоскости по прямоугольным координатным осям.* По оси абсцисс откладывают атомные веса, а ординаты выражают свойства, напр., удельные объемы или температуры плавления и т. п. Способ этот, представляя наглядность, имеет ту теоретическую невыгоду, что не указывает вовсе на существование в каждом периоде ограниченного и определенного числа элементов. Ничто при таком способе передачи периодической законности не указывает на то, что между Mg и Al не может быть еще элемента с атомным весом, напр. 25, с атомным объемом 13 и вообще со свойствами средними между Mg и Al. Действительный периодичный закон не отвечает последовательному изменению свойств с последовательным изменением атомного веса, словом, он не выражает функцию непрерывную, а как закон чисто химический, исходящий из понятия об атомах, соединяющихся в кратных отношениях, разрывно (а не сплошно) и кратно; как такой закон, он *прежде всего* опирается на формы соединений; их немного, они арифметически просты и *повторяются*, они переходов непрерывных не представляют, и в каждом периоде содержится лишь определенное число членов. По этой причине между Mg, дающим MgX^2, и Al, образующим AlX^3, не может быть еще никаких элементов, есть разрыв сплошности — по закону кратных отношений. Периодический закон поэтому следует выражать не геометрическими линиями, всегда подразумевающими сплошность, а в роде того, как поступают в теории чисел — прерывно. По этим соображениям, я никогда не выражал и выражать не буду периодических отношений элементов никакими геометрическими фигурами. 2) *В плоскости спиралью.* От центра откладывают радиусы, пропорциональные величинам атомных весов, и располагают сходные элементы на одном радиусе в точках пересечения со спиралью. Способ этот, примененный de Chancourtois, Baumgauer, E. Huth, H. Erdmann и др. имеет многие недостатки предшествующего, хотя и устраняет неопределенность числа элементов в периоде. В способе этом должно видеть только простое стремление свести сложные отношения к простому фигуральному их изображению, потому что число радиусов и законность спирали ничем не обусловливаются. 3) *По линиям атомностей*, проведенных параллельно, как у Reynold's и Rew. S. Haughton, или, наклонно, как у Crookes, направо и налево от оси, по которой считаются величины атомных весов, откладываются точки элементов, на одну сторону члены четных рядов (парамагнитные, как O, K, Fe), а на другую члены — нечетных (диамагнитные, как S, Cl, Zn, Hg). Соединение таких точек дает периодическую кривую, уподобляемую Круксом качанию маятника, а по Haughton представляющую кубическую кривую. Способ этот был бы очень наглядным, если бы не требовал того, чтобы, напр., сера считалась двуатомною, а марганец одноатомным; хотя в этих формах тот и другой элементы не дают прочных производных и хотя для одного принято в основание низшее возможное соединение SX^2, а для другого наивысшее, п. ч. Mn можно отнести к числу одноатомных элементов только по аналогии $KMnO^4$ с $KClO^4$. Притом у Reynolds и Crookes H, Fe, Ni, Co и др. помещаются вне осей атомности, а уран совершенно без всякого основания считается двуатомным. 4) *По поверхностям вращения* в точках пересечения с определенными другими поверхностями старается распределить элементы, для выражения их периодической зависимости, г. Ранцев, как он сообщил о том в Русск. Химич. Обществе, но попытка эта, повидимому, не лишенная интереса, до сих пор не явилась в печати. 5) *Показательными и другими функциями в цельных числах*, напр., E. J. Mills (1886) функциею: $A = 15n - 15\ (0{,}9375)^t$ старается выразить все величины атомных весов, изменяя n и t как целые числа. Напр., для кислорода $n = 2$, $t = 1$, откуда $A = 15{,}94$, для сурьмы $n = 9$, $t = 0$, откуда $A = 120$ и т. д., n изменяется от 1 до 16, а t от 0 до 59. Аналогии при этом едва выступают, напр., для Cl величины n и t суть 3 и 7, для Br 6 и 6, для J 9 и 9, для K 3 и 14, для Rb 6 и 18, для Cs 9 и 20, но некоторые правильности, повидимому, воспроизводятся. Наиболее полную попытку в том же духе сделал J. H. Vincent (1902), выражающий все ат. веса W равенством: $W = N^{1,21}$, где N представляет ряд целых чисел от $N = 1$ для водорода до $N = 92$ для урана. Периодичность при этом почти скрывается. Однако это интересно и тем хорошо, что между атомными весами очевидны скачки, как между цельными числами. То же относится к старанию г. Шенрока

(Нижний Новгород, 1896) найти гармоническую или иную функцию, отвечающую ат. весам и сходствам элементов. Напр., $A + 20 \log A = 3n + 34$ дает ат. веса A для C = 12,24, при $n = 0$, N = 14,05 при $n = 1$, O = 15,95 при $n = 2$, Mg = = 24,29 при $n = 6$ и т. д. 6) *Тригонометрическими функциями* всего естественнее пытаться выразить зависимость свойств простых тел от атомных их весов, потому что зависимость эта периодическая, как и функции тригонометрических линий, а потому Ridberg в Швеции (1885), Ф. Флавицкий в Казани (1887) и др. применили подобные выражения, и этот прием должно было бы считать достойным разработки, если бы при нем как либо выразить отсутствие переходных элементов, напр., между Mg и Al, что составляет, по существу, важнейшую сторону предмета. 7) Попытку в этом последнем направлении составляет исследование *Б. Н. Чичерина* (1888), рассмотревшего лишь отношение между объемами атома щелочных металлов: $v = A\ (2 - 0{,}0428\ A \cdot n)$, где A есть атомный вес, а $n = 1$ для Li и Na, для K = $^4/_8$, Rb = $^3/_8$ и для Cs = $^2/_8$. Попытка эта представляет несколько интересных сближений, но она ничего не дает для веса атомов, и в ней исходом служат удельные веса металлов при определенной температуре, а они изменяются даже от механических влияний. 8) L. Hugo (1884) попытался согласовать атомные веса Li, Na, K, Rb и Cs с геометрическими фигурами, напр., Li = 7 представляет центральный атом — 1 и 6-ть атомов на 6-ти вершинах октаэдра; Na получился, прилагая на каждую грань октаэдра по 2 таких же атома и т. д. Подобные приемы едва ли вносят что-либо новое в запас сведений о весе атомов сходных элементов.

Из сделанного обзора видно, что существующее стремление графически изобразить периодичность элементов и выразить точною функциею атомные веса — до сих пор не привело к надежным результатам, притом ясно, что более всего обещают успеха попытки выразить изменение атомных весов функциями, подобными тем, какие выше указаны под знаком 5, при подстановке ряда целых чисел, так как тогда получаем разрывность или скачки, отвечающие природе элементов. В этом отношении наиболее прямо пошел к делу Армстронг (1902 г.), выразив вес атомов рядом целых чисел — без дробей, но его прием не приводит ни к каким следствиям, дополняющим то, что дала уже периодическая система.

Заметим еще, что множество явлений природы представляют зависимость периодического свойства: так, смена явлений и колебания всякого рода по дням и годам представляют перемены периодического свойства в зависимости от времени и пространства. В обычных периодических функциях одна переменная изменяется непрерывно, а другая возрастает для того, чтобы начать затем период уменьшения и, дойдя до его предела, опять начать возрастать. В периодической функции элементов дело идет иначе: здесь масса элементов не возрастает непрерывно, и все переходы совершаются скачками, как от Mg к Al. Так, эквивалентность, или атомность, прямо перескакивает с 1 на 2, на 3 и т. д. — без переходов. И, по моему мнению, эти то свойства и суть важнейшие, их периодичность и составляет сущность периодического закона. Он *выражает свойства элементов*, а не простых тел. Свойства простых и сложных тел находятся в периодической зависимости от атомного веса элементов только потому, что свойства простых и сложных тел сами составляют результаты свойств элементов, их образующих. Объяснить и выразить периодический закон — значит объяснить и выразить причину закона кратных отношений, различия элементов и изменения их атомности и в то же время понять, что такое масса и тяготение. Ныне это преждевременно, по всеобщему сознанию. Но, подобно тому, как, не зная причины тяготения, можно пользоваться законом тяготения, так можно пользоваться для химических целей законами, открытыми химиею, не имея объяснения их причины. Вышеуказанная своеобразность химических законов, касающихся определенных соединений и атомных весов, заставляет думать, что для обстоятельного их толкования еще не наступило время, и я думаю, что оно не наступит ранее уяснения таких первичных законов естествознания, каковы законы тяготения.

Здесь уместно остановить внимание на том многостороннем соответствии между неразлагаемыми **элементами и сложными углеродистыми радикалами**, которое давно (Петтенкофер, Дюма и др.) выставляется на вид, в 1886 г. вновь разобрано Карнелли, своеобразнее же всего (в 1883 г.) доктором **Пелопидасом** по началам периодической системы. Пелопидас сравнивает ряд, содержащий 8 углеводородных радикалов C^nH^{2n+1}, C^nH^{2n}.., наприм., C^6H^{13}, C^6H^{12}, C^6H^{11}, C^6H^{10}, C^6H^9,

C^6H^8, C^6H^7 и C^6H^6, с рядом элементов, располагающихся в 8-ми группах. Подобие особенно ясно по способности C^nH^{2n+1} соединяться, достигая предела, с X, а в следующих членах с $X^2...X^3$, X^8, а особенно потому, что засим идет радикал ароматический, C^6H^5, в котором, как общеизвестно, опять много свойств таких же, как в радикале C^6H^{13} предельном, а именно опять является способность образовать одноатомные соединения C^6H^5X. В способности указанных радикалов давать соответственные группам кислородные соединения, приближающиеся постепенно к кислотам Пелопидас указывает подтверждение параллелизма. Так, углеводородные остатки I-й группы, напр., C^6H^{13} или C^6H^5, дают окиси вида R^2O и гидраты RHO—как щелочные металлы, а в III группе образуют окислы вида R^2O^3 и гидраты ROOH, напр., из ряда CH^3 соответственное соединение III группы будет окись $(CH)^2O^3$ или $C^2H^2O^3$, то-есть муравьиный ангидрид, а гидрат CHO^2H есть муравьиная кислота. В VI группе при содержании C^2 окись RO^3 будет C^2O^3, гидрат $C^2H^2O^4$, то-есть также двуосновная кислота — щавелевая, как между минеральными серная. По отношению к этому примечательному параллелизму должно заметить, что в элементах при переходе к соседним членам, обладающим высшею атомностью, вес атома возрастает, здесь же уменьшается, но по всему должно видеть, что периодическая изменяемость простых и сложных тел подчиняется некоторому высшему закону, природу которого и причину — ныне еще нет средства охватить, а так как во всеобщем признании периодический закон живет всего лишь недавно, то дальнейших разъяснений должно ждать только от разнообразных попыток, относящихся к этому предмету.

[408] Обобщаемые периодическим законом водородные соединения элементов суть те, которым соответствуют металлоорганические соединения и сами они летучи или газообразны. Другими признаками отличаются водородные соединения, подобные NaH, BaH^2 и т. п. В них (см. конец прошлой главы) видна систематическая стройность, но их очевидно не должно смешивать с обычными водородными соединениями, как перекиси с солеобразными окислами. Притом подобные водородные соединения, как перекиси, лишь недавно начали изучаться и мало расследованы.

[409] Отношение между величинами атомных весов, особенно же разность = = 16, замечена была в 50-х и 60-х годах Дюма, Петтенкофером, Л. Мейером и др. Так, напр., Лотар Мейер, в 1864 г., вслед за Дюма и др., сопоставляет 4-атомные C, Si, 3-атомные N, P, As, Sb, Bi, 2-атомные O, S, Se, Te, 1-атомные F, Cl, Br, J и металлы Li, Na, K, Rb, Cs, Tl. В замечаниях этого рода должно видеть один из зародышей периодического закона. После его установки, предмет этот наиболее полно разрабатывал Ридберг, который приметил периодичность в изменении разностей между атомными весами двух соседних элементов и отношение ее к атомности (см. дополн. 376). А. Базаров (1887) исследовал тот же предмет, взяв не арифметические разности соседних и аналогических элементов, а отношение их атомных весов, и также заметил, что по мере возрастания атомных весов это отношение попеременно то увеличивается, то уменьшается.

[410] Законы природы исключений не терпят и этим явно отличаются от правил и правильностей, подобных, напр., грамматическим и др. людским изобретениям, приемам и отношениям. Утверждение закона возможно только при помощи вывода из него следствий, без него невозможных и неожидаемых, и оправдания тех следствий в опытной проверке. Поэтому-то, увидев периодический закон, я с своей стороны (1869—1871) вывел из него такие логические следствия, которые могли показать — верен он или нет. К числу их относится предсказание свойств неоткрытых элементов и исправление атомных весов многих, мало в то время обследованных элементов. Так, напр., уран считался трехатомным U = 120, но в этом виде не отвечал периодическому закону, я предложил удвоить его вес атома U =240, и наблюдения Роско, Циммермана и др. оправдали это изменение (гл. 21). То же было с церием (гл. 17), которого вес атома необходимо было изменить по смыслу периодического закона, а потому я определил его теплоемкость (мое число оправдалось новыми определениями Гиллебрандта), исправил некоторые формулы цериевых соединений, и наблюдения Раммельсберга, Браунера, Клеве и др. оправдали предложенное изменение. 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 про-

верял, что мог, и дал в руки всем возможность проверять или отвергать закон и не думал, как Л. Мейер (Lieb. Ann. 1870. Erg. B. VII, p. 364), писавший о периодическом законе, что «Es wurde voreilig sein, auf so unsichere Anhaltspunkte in eine Aenderung der bisher angenommen Atomgewichte vorzunehmen» («было бы поспешно изменять доныне 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 de Chancourtois, которому французы приписывают право на открытие периодического закона, ни Newlands, которого выставляют англичане, ни L. Meyer, которого цитировали иные, как основателя периодического закона — не рисковали предугадывать *свойства неоткрытых элементов*, изменять «принятые веса атомов» и вообще считать периодический закон новым, строго постановленным 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 не открытых 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 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 Буабодрана, 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 периодич. закона, так как он открыл He, Ne, Ar, Kr и Xe, определил их атомные веса, и эти числа вполне подходят к требованиям периодической системы элементов.

[411] Над примером индия покажем сущность приема, дающего возможность по величине эквивалента (по количественному составу) узнать число эквивалентов, образующих атом или атомность элемента. Эквивалент индия водороду в его окиси есть 37,7, то-есть если изобразить состав ее, как состав воды, то In = 37,7 и окись индия In^2O. За атомный вес индия, встречающегося с цинком, принимали двойной эквивалент, то-есть считали индий двуэквивалентным элементом и In = = 2 × 37,7 = 75,4. Если бы индий образовал лишь окисел RO, то его должно было бы поместить во II-ю группу. Но при этом допущении не оказывалось места для индия в системе элементов, потому что места II—5 = Zn = 65 и II—6 = Sr = = 87 были заняты элементами уже известными, и элемент с атомным весом 75 не мог быть по периодической системе элементов двуэквивалентным. Так как ни плотность паров, ни теплоемкость металла, ни даже изоморфизм (соли индия очень трудно кристаллизуются) соединений индия не были известны, то не было основания придавать индию значение двуэквивалентного металла. А потому можно было считать его за 3-, 4- и т. д. эквивалентный. Считая его 3-эквивалентным, должно было принять In = 3 · 37,7 = 113. Тогда окиси должно было придать состав In^2O^3, а солям индия — состав InX^3. При этом тотчас открывалось индию место в системе, а именно, в III-ей группе, в 7-м ряде между Cd = 112 и Sn = 118, как аналогу Al или дви-алюминию (дви = 2 по-санскритски). Все свойства, наблюденные у индия, отвечают этому месту, напр., плотности Cd = 8,6; In = 7,4; Sn = 7,2, основные свойства окисей CdO, In^2O^3, SnO^2 последовательно изменяются, так что свойства In^2O^3 занимают среднее место между свойствами CdO и SnO^2 или Cd^2O^2 и Sn^2O^4. Принадлежность индия к III группе подтвердилась определением теплоемкости металла, сделанным независимо Бунзеном (0,057) и мною (0,055), а также тем, что индий дает квасцы, как и алюминий, принадлежащий к этой же группе. Подобного же рода соображения заставляли считать атомный вес Ti близким к 48, а не к 52, как показывали многие прежние анализы. И эта поправка фактических данных, на основании закона сделанная, оправдалась уже в настоящее время, п. ч. Торпе для титана нашел при тщательных опытах именно такой атомный вес, какой предвиделся периодическим законом. То же повторилось в платиновых металлах. Несмотря на то, что прежние анализы давали Os = = 199,7, Ir = 198 и Pt = 197, на основании периодического закона должно было,

как я и сделал уже в 1871 году, считать, что величина атомного веса возрастает от Os к Pt и Au, а не уменьшается. Многие исследования, особенно Зейберта, вполне оправдали и это предвидение, на законе основанное. Так истинный закон природы предупреждает факт, угадывает число, дает обладание природою, заставляет улучшать методы наблюдения и т. п.

Меня неоднократно спрашивали: «на основании чего, исходя из какой мысли — найден был мною и защищаем периодический закон?». Приведу здесь свой посильный 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 возраждается от ощущений, производимых явлениями, силами и движениями, почти вовсе не признавали самостоятельности вещества, или хотели до такой степени его подчинить 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 проявляющуюся в притяжении, а яснее или реальнее всего в весе, и *индивидуальность*, выраженную в химических превращениях, а яснее всего формулированную в представлении 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 химич. элементов. Поэтому невольно зарождается мысль о том, что между массою и химическими особенностям элементов необходимо должна быть связь, а 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-либо 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, при чем, сомневаясь во многих неясностях, я ни на минуту не сомневался в общности сделанного вывода, так как случайности допустить было невозможно.

[412] Мейер, Willgrodt и др., руководясь тем, что Густавсон и Фридель заметили быстрое наступление металепсии в присутствии алюминия, изучили все почти обычные простые тела в этом отношении. Брался, например, бензол, в него прибавлялся испытуемый металл и пропускали, при рассеянном свете, хлор. Если взять, например, Na, K, Ba и т. п., действия на бензол не будет, т. е. HCl не выделяется, но если взять, например, Al, Au и вообще посредничеству помогающие металлы (Halogenübertrâger), то действие оказывается явным по массе выделяющегося хлористого водорода (особенно, если происходящий хлористый металл растворим в бензоле). Так, в I группе и вообще между четными и легкими элементами нет простых тел, могущих служить посредниками металепсии, а Al, Ga, In, Sb, Te, J, находящиеся в соседстве по периодической системе, служат отличными посредниками передачи галоидов.

[413] С укреплением периодического закона стали возобновляться все чаще и чаще уже было забытые «мысли» о первичной материи, из которой будто бы произошли все простые тела. Это мне кажется довольно естественным, если массу

считать прямо зависящею от количества вещества, как и делается это, приступая к механике. Ранее, чем перейти к посильному обсуждению такого мнения — о сложении атомов простых тел из атомов первичной материи — считаю долгом обратить внимание на то, что понятие о массе получается исключительно из веса или притяжения, т. е. из действия сил и от изучения движений. Совершенно строго можно ныне признавать, что разные силы действуют на вещество сообразно с тем, как действует на него тяжесть, но ничто не говорит при этом за то, что мы знаем отсюда (по весу) количество вещества, потому что опыты Ньютона и Бесселя, показавшие равенство времен качания равнодлинных маятников, имеющих одинаковый вес и сделанных из разных материалов (а также соответственные им опыты с горизонтальными маятниками — кручения), говорят только за то, что при взвешиваниях и колебаниях маятников действие сил — притом тождественных почти во всем — одинаково, но понятия о количестве вещества не выясняют, оно остается условным, молчаливым соглашением, признающим вес или массу пропорциональным количеству вещества, или, по понятиям о первичной материи, пропорциональным числу атомов этой первичной материи. С своей стороны, я вовсе не желаю чем-либо поколебать плодотворное учение о массах, но желаю только выставить на вид, что, для меня, понятие о химических элементах и о том (помимо всякого учения об атомах), что мы считаем атомным их весом, принадлежит к числу таких же исходных во всем естествознании, как и понятие о массе или количестве вещества, а затем я полагаю, что в будущем, когда возраст химии будет почти такой же, как у механики (разность примерно 2 столетия, а молодая химия быстрее развивается, чем механика),— наступит между ними своего рода соглашение, и тогда количество вещества будут считать быть может совершенно иначе, чем считают ныне, хотя понятия о массе и атомных весах сохранятся. Эти общие соображения мне необходимо было выяснить, чтобы стало ясным мое личное мнение о сложении простых тел из воображаемой первичной материи. Отрицать его я не могу, но признавать его еще более для меня невозможно,—эти утверждения доныне не подлежат сколько-либо обоснованному обсуждению. А так как опыт до сих пор отрицательно говорит о превращении элементов друг в друга и ни чем не выясняет химическую природу эфира и его переходы в вещество, то мне кажется, что все разговоры о первичной материи относятся к области фантазии, а не науки, и я не рекомендую лицам, начинающим заниматься химиею (а для них книга эта и писана) вдаваться в эту область.

[414] 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. Так., напр., кроме maxima и minima, отвечающих периодам и группам, являются новые частные maxima и minima; так, в температуре плавления германия является местный maximum, который, однако, предвиделся периодическим законом при определении его свойств (экасилиция).

[415] Отношение некоторых простых тел (например, аналогов Pt) к числу диамагнитных или парамагнитных представляется иногда сомнительным (вероятно, отчасти вследствие неполной чистоты изучаемых препаратов). Предмет этот подробнее разбирали Бахметьев в 1889 г. и Еррера в 1900 г.

[416] Очевидно, что многие температуры плавления, особенно превышающие 1000°, определены с малою точностью, а некоторые (помещены в табл. на стр. 263—264 * со знаком?) даны только на основании грубых сравнительных определений, за исход которых были приняты температуры плавления Ag и Pt, установленные многими наблюдениями. Судя по указанной таблице, кроме больших периодов, для которых maxima отвечает C, Si, Mn и Os, есть еще малые периоды в температуре плавления, и их maxima отвечают S, Ge, Te. Minima отвечают галоидам и щелочным металлам (стр. 263).

Если сравнить коэффициенты линейного расширения (преимущественно

* [См. стр. 497—500 наст. издания. *В. К.*].

по Физо), то также замечается явная периодичность, например, для стоящих рядом (по величине атом. веса) Fe, Co, Ni, Cu — линейное расширение в миллионных долях = 12, 13, 17 и 29, для Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn и Sb коэф. эти суть: 8, 12, 19, 31, 46, 26, и 12, т. е. при In достигается maximum; в ряде Ir (7), Pt (5), Au (14), Hg (60), Tl (31), Pb (29) и Bi (14) maximum при Hg и minimum при Pt.

Для того, чтобы обратить внимание на связь этих величин с температурами плавления, укажем на то, что Рауль Пикте нашел произведение:

$$\alpha\,(t + 273)\sqrt[3]{A/s}$$

почти постоянным для всех простых тел и близким к 0,045. В этом произведении α есть коэф. линейного расширения, $t + 273$ есть температура плавления, считая ее от абсолютного нуля (— 273°); $\sqrt[3]{A/s}$ есть среднее расстояние центров атомов, если A есть вес атома и s уд. вес простого тела. Хотя указанное произведение в действительности подвержено некоторым колебаниям, но тем не менее правило Пикте дает понятие о связи величин, долженствующих быть в некоторой между собою зависимости. Де Геен, Надеждин и др. разбирали ту же зависимость, но и их выводы не представляют еще общего и точного закона. Подробности должно искать в физической химии. Но я считаю здесь не излишним прибавить, что для многих физических свойств, часто ищут зависимости от удельн. объемов, а такую зависимость всегда можно перевести на зависимость от атомных весов, потому что удельные объемы сами представляют функцию атомных весов.

Периодическую зависимость Карнелли нашел отчасти и при сравнении температур плавления хлористых металлов, многие из которых вновь исследованы им для этой цели. Для следующих хлористых металлов он дал температуры плавления (а в скобках даны температуры кипения), из которых видна некоторая правильность, хотя число (и отчасти степень точности) данных недостаточно для ее обобщения:

LiCl	598°,	$BeCl^2$	600°,	BCl^3	20°,
NaCl	772°,	$MgCl^2$	708°,	$AlCl^3$	187°,
KCl	734°,	$CaCl^2$	719°,	ScCl	?
CuCl	434°,	$ZnCl^2$	262°,	$GaCl^3$	76°,
	(993°)		(680°)		(217°)
AgCl	451°,	$CdCl^2$	541°,	$InCl^3$	?
TlCl	427°,	$PdCl^2$	498°,	$BiCl^3$	227°
	(713°)		(908°)		

Laurie (1882) заметил периодичность в **количестве тепла**, выделяющегося при образовании хлористых, бромистых и иодистых соединений, как видно из сопоставления, где количества выделяющегося тепла выражены в тысячах калор. и отнесены к частице хлора Cl^2, а потому теплота образования KCl взята два раза, $SnCl^4$ половина и т. д.; Na 195 (Ag 59, Au 12), Mg 151 (Zn 97, Cd 93, Hg 63); Al 117, Si 79 (Sn 64); K 211 (Li 187); Ca 170 (Sr 185, Ba 194), откуда видно, что наибольшее количество тепла выделяется щелочными металлами и в каждом периоде, начиная от них, идет убыль — до галоидов, взаимное соединение которых влечет малое отделение тепла. Рихардс (1892), сличая теплоты образования фтористых соединений, также пришел к заключению, что они находятся в период. зависимости от весов атомов соединяющихся элементов.

По этому поводу считаю не излишним заметить: 1) что Томсен, числа которого часто приводятся в этом сочинении, хотя не приметил периодической изменяемости калорических эквивалентов, но видел уже соответствие в величинах, соответствующих сходным элементам; 2) что общность многих заключений термохимии значительно должна выиграть от применения к ней периодического закона, который, очевидно, повторяется в калориметрических данных и если они часто приводят к правильным предугадываниям, то это зависит от периодичности термических свойств, что подмечено Laurie *; и 3) что тепло образования окислов, подчиняю-

* [См. диаграмму Лаури на стр. 333 наст. издания *В. К.*].

щесся также периодической зависимости, отличается от тепла образования хлористых металлов тем, что наибольшие величины падают на двуатомные щелочноземельные металлы (Mg, Ca, Sr, Ba), а не на щелочные одноатомные, как для Cl, Br, J. Вероятно, что это обстоятельство стоит в связи с тем, что Cl, Br, J суть одноатомные элементы, а кислород двуатомен.

Лекок де Буабодран, Ридберг, Ramage, Гартлей, Кайзер и др., исследуя спектры щелочных и щелочноземельных металлов и т. п., пришли к заключению, что и в этом отношении видны правильности периодического свойства в зависимости от атомных весов. Надо полагать, что ближайшее и систематическое изучение множества свойств элементов и простых и сложных тел, ими образуемых, все чаще и чаще будет приводить к таким же выводам и к расширению области приложения периодического закона, например, в сведениях о показателе преломления, о сцеплении, о вязкости, о кристаллических формах и т. п. свойствах соответственных соединений или самих элементов. Тут многое уже сделано, но изложение этого надо искать уже в физической химии.

[417] Заключая свои замечания о применимости периодической системы к сплавам, г. Байков (*в письме ко мне от* 27 *сент.* 1902 г.) *пишет*:

«Металлические соединения, отвечающие формам соединений по периодической системе, должны быть признаны наиболее характерными. Так, для многих сочетаний металлов, дающих несколько определенных соединений, отношение между высшей (по Cu) формой и другими такое же, как между безводной солью и кристаллогидратами. Примерами такого отношения могут служить соединения $SnCu^4$ и $SnCu^3$, и $SbCu^3$ и $SbCu^2$. Здесь низшие формы ($SnCu^3$ и $SbCu^2$) совершенно так же относятся к своим высшим формам, как, например, $Na^2SO^410H^2O$, которая плавится в своей кристаллизационной воде, выделяя безводную соль. Замечательно при этом, что по внешним признакам, эти низшие формы более сказываются, чем высшие; так, например, $SbCu^2$ фиолетового цвета. Это также напоминает соотношения, наблюдаемые для солей: там мы часто имеем примеры того, что наиболее характерной формой является не простейшая основная, а более сложная, каковы многие кристаллогидраты, например, $CuSO^45H^2O$ и т. п. Замечательным свойством основных типических форм металлических соединений является их диморфизм. Существование его несомненно для $SbCu^3$, $SnCu^3$, Cu^2Zn, Cu^3Al, тогда как низшие формы явлений полиморфизма не показывают. И для солей случаи диморфизма гораздо многочисленнее для безводных тел, и сравнительно реже наблюдаются для кристаллогидратов. Все эти соотношения указывают, что основными типическими соединениями для металлических сочетаний должны быть признаны те, которые отвечают периодической системе, низшие же формы, хотя бы и более устойчивые при обыкновенных условиях, должны рассматриваться, как результат соединения основных форм с избытком металла, подобно тому, как кристаллогидраты образуются от присоединения воды к безводной соли».

Для выяснения того, что сказано о сплавах меди, привожу краткий обзор сплавов, которые наиболее доныне исследованы, пользуясь при этом многим из того, что сообщил А. А. Байков.

Сплавы меди и олова, именуемые в общежитии бронзой, были исследованы сперва Ришем, признавшим между ними образование $SnCu^3$ и $SnCu^4$, затем изучались многими с некоторым разногласием. Одни (Ле-Шателье и Гершкович) признают только одно соединение $SnCu^3$. Причину разногласия определяли тем, что кривые плоскости сплавов не обладают maximum'ами, которые наиболее ясно определяют состав определенных соединений, а представляют лишь **особые** переходные точки, что обусловливается (Байков) 1) тем, что соединение $SnCu^4$ образует с медью твердые растворы и во 2) тем, что соединение $SnCu^3$ плавится с разложением, подобно солям с кристаллизационной водой. Наиболее точно кривая плавкости для системы Cu + Sn изучена Гейкоком и Невиллем. На основании их данных следует, что существуют два соединения: одно, имеющее состав $SnCu^4$, видно резко выраженной угловой точкой для сплава, содержащего точно 32% Sn и 68% Cu, и другое с большим содержанием олова, характеризуемое тоже особой, переходной точкой, но состав, ей отвечающий, не может быть определен на основании кривой, так как оно плавится с разложением. Это второе соединение есть очевидно $SnCu^3$, существование которого доказано по электропроводности (Матисен) и электродвижущей силе (Лори, Гершкович) и было выделено Ле-Шателье

из сплавов, богатых оловом, при действии на них соляной кислоты, в виде кристалического порошка, и для которого еще Риш показал, что из всех медно-оловянных сплавов только $SnCu^3$ и $SnCu^4$ *не дают явлений ликвации.* Наблюдения Байкова над плавлением и микроструктурой этих сплавов показали, что сплав $SnCu^4$ весь застывает при постоянной температуре и дает тело совершенно однородное. Все сплавы, содержащие больше олова, и сплав, отвечающий формуле $SnCu^3$, при затвердевании дают две температурные остановки, из которых одна — переменная — отвечает выпадению кристаллов $SnCu^4$, а другая *постоянная* — точка перехода $SnCu^4$ в $SnCu^3$. Такая двойная температура плавления $SnCu^3$ указывает, что это соединение плавится с разложением. Для сплава $SnCu^4$ наблюдаются явления диморфизма, т. е. переход из одной кристаллической формы в другую, при чем такой переход не нарушает однородности сплава, хотя изменяет существенно его строение. Диморфизмом соединения $SnCu^4$ объясняется способность бронзы к закалке. Сплав $SnCu^4$ представляется почти совершенно белым и известен под названием зеркальной бронзы, так как служит для приготовления отражательных зеркал.

Сплавы меди и цинка, известные под именем латуни, на основании исследований над температурами плавления (Шарпи), микроструктурой (Шарпи, Беренс, Ле-Шателье), электровозбудительной силой (Гершкович) и т. п. позволяют признать существование соединений: Cu^2Zn, $CuZn$, $CuZn^2$ (узнается легче всех) и $CuZn^4$. Справедливость такого заключения подтверждается еще и тем, что здесь имеется целый ряд химических аналогий. Так, для системы Ag + Zn по данным Гейкока и Невиля существуют соединения: Ag^2Zn, $AgZn$ и $AgZn^2$; для системы Ag + Cd: Ag^2Cd, а по наблюдениям Байкова для системы Cu + Cd существуют соединения Cu^2Cd и $CuCd^2$, в сплавах Cu + Mg наблюдаются соединения: Cu^2Mg, $CuMg$, *соединения же* $CuMg^2$ *не существует.* Shephord (1904) *признает между сплавами* Cu + Zn часть определенных соед. с содержанием меди в %: 1) от 100 до 71; 2) от 45 до 64; 3) от 31 до 40; 4) 23—30; 5) 13—19 и 6) от 0 до 25% Cu.

В **сплавах меди и алюминия**, на основании кривой плавкости (Ле-Шателье), образуются два соединения: $AlCu^3$ и Al^2Cu. Соединение $AlCu^3$ занимает maximum *на кривой плавкости. Оно может* быть выделено в чистом виде, если на сплавы с большим содержанием меди действовать соляной кислотой.

Медь с сурьмой образует по исследованию Байкова два соединения: $SbCu^3$ и $SbCu^2$. Первому на кривой плавкости соответствует maximum; оно имеет зеленовато-белый цвет, плавится без разложения при 680° Ц и существует в двух диморфных разновидностях, точка перехода между которыми лежит при 410° Ц. С мелью и сурьмой $SbCu^3$ дает твердые растворы, образование и распадение которых является причиной закалки этих сплавов, совершенно аналогичной явлениям закалки стали. Уд. в. двух полиморфных разновидностей соединения $SbCu^3$ различный: 8,51 для быстро охлажденной и 8,68 для медленно охлажденной. Соединение $SbCu^2$ плавится с разложением при 586° Ц и на кривой плавкости характеризуется переходной точкой. Соединение это обладает прекрасным фиолетовым цветом. Существование двух указанных соединений сказывается также при исследовании: твердости, электровозбудительной силы, коэффициентов расширения и микроструктуры.

[418] Занимаясь с 50-х годов (моя магистерская диссертация была написана об «удельных объемах», часть ее помещена в Горном журнале 1856 года) вопросами, касающимися отношений удельных весов и объемов к химическому составу, я склоняюсь к тому, что рассмотрение прямо удельных весов дает, в сущности, те же результаты, как и рассмотрение **удельных объемов**, только наглядности в последних более. Сличение периодических свойств простых тел и окислов ясно это показывает. Так, для всех простых тел, для которых объем, среди соседних, наибольший—удельный вес наименьший, т. е. периодическая изменяемость обоих свойств одинаково хорошо видна. Переходя, например от Ag к J, мы имеем последовательное уменьшение уд. веса и постепенное увеличение уд. объема. Периодическая смена увеличения и уменьшения уд. веса и уд. объема простых тел в зависимости от их атомного веса была сообщена мною в августе 1869 г. на московском съезде русских естествоиспытателей. В следующем 1870 г. явилась статья Л. Мейера, касающаяся уже уд. объемов простых тел.

Средний объем атомов сложных тел заслуживает, по моему мнению, большего внимания, чем обращено на него до сих пор. Укажу для примера на то, что

для окислов мало энергических обыкнов. средний объем атома близок к 7, например, SiO^2, Sc^2O^3, TiO^2, V^2O^5, также ZnO, Ga^2O^3, GeO^2, ZrO^2, In^2O^3, SnO^2, Sb^2O^5 и т. п. Для щелочных же и кислотных окислов средний объем атома больше 7. По этой причине в величинах средних объемов атома окислов и солей замечается как периодическая изменяемость, так и связь с энергичностью, по существу такого же свойства, как в простых телах.

Объем, приходящийся на кислород (судя по таблице на стр. 262)* есть величина, очевидно, изменчивая и составляющая явно периодическую функцию величины атомного веса и формы окиси, а потому попытки, когда-то многочисленные, найти объем атома кислорода в объемах его соединения должно считать, по меньшей мере, напрасными. Но так как при образовании окислов происходит всегда сжатие, если объем окисла иногда меньше объема простого тела, соединенного с кислородом, то надо думать, что объем кислорода в свободном состоянии больше наибольшего, для него (чрез вычитание) получающегося (11 для Ag^2O), а потому около 12—15, как это и есть для кислорода в сжиженном виде.

По отношению к сжиженным газам — при их темп. плавления — считаю не излишним привести таблицу, данную Дьюаром (1900):

Жидкий	Уд. вес при плавл.	Удельный объем
Водород	0,086	11,7
Азот	1,10	13,1
Кислород	1,27	12,6

При соответственных температурах кипения объем конечно выше, а при темп. абсолютного нуля (— 273°) уд. объемы приближаются к 10—12, т. е. почти сравниваются.

Так как расстояние и объемы частиц и атомов твердых и жидких тел непременно взойдут, как одни из данных, для решения вопросов частичной механики, которая ныне сколько-нибудь уяснилась только для газообразного состояния вещества, то изучение удельного веса твердых тел и особенно жидкостей давно уже имеет обширнейшую литературу. По отношению к твердым телам, однако, встречается большое затруднение в том отношении, что их уд. вес изменяется не только от перемены изомерного состояния (например, SiO^2 в виде кварца 2,65, а в тридимите 2,2), но и прямо от механического сдавливания (например, для кристаллических, отлитых и кованых металлов), даже от степени измельчения и т. п. влияний, которые нечувствительны для жидкостей (срав. например, доп. 394).

Не вдаваясь по краткости сочинения в другие подробности, заметим, сверх сказанного, что понятие об удельных объемах и атомных расстояниях составляло предмет довольно большого числа исследований, но до сих пор можно указать лишь на немногие обобщения, данные Дюма, Коппом и др., сведенные и дополненные мною в сочинении, указанном выше, и в моих статьях по этому предмету: 1) Сходные соединения, а между ними изоморфные, нередко имеют близкие объемы частиц. 2) Другие сходные по свойствам соединения представляют объемы частиц, возрастающие с весом частицы. 3) Когда при соединении происходит сжатие в парообразном состоянии, тогда и в твердом или жидком состоянии замечается, в большом числе случаев, сжатие, т. е. сумма объемов действующих тел больше объема происходящего или происходящих тел. 4) При разложениях происходит обратное тому, что совершается при соединениях. 5) При замещении (когда объемы в парообразном состоянии не изменяются) обыкновенно происходит ничтожное изменение объемов, т. е. сумма объемов действующих почти равна сумме объемов происходящих тел. 6) Поэтому нельзя по объему соединения судить об объеме составляющих, а по продукту замещения можно. 7) Замена водорода H^2 натрием Na^2 и барием Ba, также как замена SO^4 посредством Cl^2, почти не меняет объема, а чрез замену Na — K объем увеличивается, чрез замену H^2—Li^2, Cu, Mg объем уменьшается. 8) Объемы в жидком состоянии нет пользы сравнивать при так называемых соответственных температурах, т. е. таких, при которых давление паров одинаково. Сравнения объемов при обыкновенных температурах достаточно для отыскания

* [См. стр. 497—500 настоящ. изд. *В. К.*].

законности в отношении объемов (этот вывод особенно подробно развит мною в 1856 г.). 9) Многие (Персо, Шредер, Левиг, Плейфр и Джуль, Бодримон, Эймбродт) напрасно искали кратного отношения в удельных объемах твердых и жидких тел. 10) Справедливость сказанного в предыдущем видна особенно ясно в сличении объема полимерных тел. Объемы их частиц в парах равны, а в твердом и жидком состояниях различны, что зидно из близости удельных весов полимерных тел. Но обыкновенно сложнейший полимер плотнее простейшего. 11) Мы уже знаем, что окиси легких металлов имеют меньший объем, чем металлы (сжатие, значит, очень велико), водная же окись Mg уже значительно больший, чем и объясняется постоянство первых и непрочность второй. В доказательство этого можно привести то, что барий имеет объем (36) больший, чем прочная водная окись (уд. вес 4,5, объем 30) его, как и для настоящих щелочей. Объемы солей магния и кальция более объема металла, за исключением одного фтористого кальция. Для тяжелых металлов объем соединения всегда более объема металла; мало того, для таких соединений, как AgJ (d = 5,7), HgJ^2 (d = 6,2) объемы соединений : 41 и 73), объем соединения больше суммы объемов составных начал. Так, сумма объемов Ag + J = 36, а объем AgJ = 41. Это выдается особенно резко при сравнении суммы объемов K + J = 71 с объемом KJ, который равен 54, потому что плотность = 3,06. 12) При таких родах соединения твердых и жидких тел между собою, каковы растворы, сплавы, изоморфные смешения и тому подобные слабые химические соединения, сумма объемов действующих тел постоянно очень близка к объему происходящего вещества, но здесь объем то немного больше, то немного меньше начального. Считаю не излишним заметить, что совокупность современных сведений об уд. объемах твердых и жидких тел заслуживает новой полной обработки, которая должна уяснить много накопившихся здесь разноречий.

[419] Выставляя те стороны периодической законности, которые оказались явно говорящими в ее пользу, я считаю излишним останавливаться над немалочисленными атаками, которым подвергалась эта законность, потому что они или не вносят ничего для выяснения периодического закона или уже опровергнуты дальнейшими исследованиями. За то считаю полезным обратиться к трем предметам, касающимся периодического закона и до сих пор с ним не согласованным, а именно: 1) к атомному весу кобальта и никкеля, 2) к атомному весу теллура и 3) к положению так называемых редких элементов:

1) Сколько раз ни делали за последнее время определение атомных весов Co и Ni — всегда выходило, что у них атомные веса очень близки, но все же у Co немного более, чем у Ni, а именно Co = около 59,0, и Ni = 58,7, тогда как, судя по сходствам и след. по периодической системе, следует ждать, что у Ni вес атома будет более, чем у Co, так как оба стоят между Fe = 55,9 и Cu = 63,6, и никкель во всех отношениях ближе к Cu, чем к Fe, а Co ближе — по свойствам — к Fe, чем к Cu. По поводу этого прежде всего должно ждать новых еще более обсужденных и *сравнительных* точных исследований (напр., анализов одинаковых соответственных соединений Ni и Co), потому что полного согласия в выводах разных исследований еще признать нельзя, и даже по исследованиям K. Винклера можно было считать, что атомн. вес Ni = 59,4, чего ныне однако нельзя предполагать. Притом никкель очищается от сопровождающих металлов в виде летучего соед. $Ni(CO)^4$ совершеннее кобальта, и оба металла не представляют в своих аналогических соединениях (окислах и солях) таких свойств, чтобы можно было твердо ручаться за строго определенную постоянность состава. Словом, здесь много практических трудностей, и едва ли найдется химик, который не думал бы, что новые исследования не изменят здесь те десятые и иные доли атомных весов, о которых идет речь. Но даже и в том случае, если бы несомненно оказалось, что ат. вес Ni более, чем Co — существо периодич. законности нисколько не поколеблется, тем более, что дело касается VIII группы, где высшие солеобразные окислы изменчивы в составе и резких свойств не представляют. Личное мое мнение сводится к тому, однако, что более всего следует вновь изучить ат. вес Co, и что он окажется менее, чем ныне принято (Co = 59,0) и менее, чем для Ni.

2) Теллур, образуя высший солеобразный окисел TeO^3 и TeH^2, несомненно должен быть отнесен к VI группе, а иод, дающий HJO^4 и JO^7 — к VII группе, а между тем, для иода Стас нашел, и общепринято, J = 126,85, а для теллура многие

новые наблюдения дают около 127,1, т. е. более, чем для иода, хотя Браунер и др. не раз находили для Te менее, чем для J. Личное мое мнение уже давно (с 1898 г., см. Энцикл. Словарь, том 23, слово «Период. закон») сводится к тому, что иод должен иметь вес атома более 126,85, и вероятно более, чем 127, как объяснено в гл. 11, доп. 327. В новейших определениях Ладенбурга (1902) J сушился над $CaCl^2$ и вероятно еще содержал хлор.

3) Из так называемых редких металлов (гл. 17) иттрий и церий, представители двух особых групп, вскоре после утверждения периодического закона нашли свое место в системе, и я для этого определял атомный вес иттрия и теплоемкость церия, чтобы удостовериться в правильности предложенного мною изменения атомного состава их окислов (для иттрия из YO в Y^2O^3 и для церия из Ce^3O^4 в CeO^2). Все дальнейшие исследования многих химиков, а особенно Браунера, подтвердили справедливость предложенного, и сделанный вывод распространили не только на La и Di, но и на все прочие редкие металлы, окислам которых с тех пор стали придавать состав R^2O^3, при чем скандий ответил, по исследованию Нильсона, ожидавшемуся экабору Sc = 44,1. Впоследствии число металлов этого разряда стало умножаться, и ныне более или менее известные перечислены в гл. 17. Окислам (основным) всех их приписывается однообразный состав R^2O^3 — на основании сходства с вышеупомянутыми окислами R^2O^3 редких металлов, получивших надлежащее место в периодической системе элементов. Для некоторых редких металлов с формой окислов R^2O^3 нет места в III группе периодической системы, хотя от Ce = 140 до Ta = 183 и есть два ряда свободных мест для элементов с атомными весами, именно от величины 140—183. Тут мое личное мнение еще ни на чем не остановилось, и тут я вижу одну из труднейших задач, представляемых периодической законностью, но исследование многих из этих металлов очевидно не достаточно для твердого суждения о составе их окислов, а иногда и о самой самостоятельности, почему я считаю рановременным делать окончательное заключение. На съезде русск. естествоиспытателей 1901 г. проф. Браунер предложил поместить все редкие металлы около Ce, считая их атомн. вес от 140—183, в особую добавочную группу. Не имея возможности отрицать такое заключение, я полагаю однако, что будет осторожнее, оставить этот вопрос открытым, тем более, что Yb = 173 (один из лучше исследованных редк. металлов) хорошо подходит к III—10 по величине своего атомного веса.

ПОСЛЕСЛОВИЕ

В этом томе собраны все работы Д. И., журнальные полностью, из всех изданий «Основ химии» взяты выписки идей, характеризующие ход изменения представлений Д. И. по мере совершенствования закона и оправдания предсказаний.

Не помещена лишь одна статья «Comment j'ai trouvé la loi périodique» как более биографического характера.

Также не помещены следующие статьи, относящиеся к излагаемому в данном томе вопросу и неправильно приписываемые Д. И. Менделееву:

1) Упоминаемые на стр. 16 рефераты в Berl. Berichte и Journal für pract. Chemie 1869.

2) Реферат в Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 1870, II, 990—991.

3) Заметка о тождестве галлия и экаалюминия в Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft, 1875, VIII, 168.

4) Заметка о новых церитовых и гадолинитовых элементах в Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft, 1881 г. XIV, 2821.

5) Глава из Würtz «La théorie atomique» M. Dumas, M. Mendeleieff «Le nouveau système des poids atomiques respecté etc.».

6) В заметках о работе Гроссана Р. Х. О. 1874 г. 59 и Berl. Berichte 1874 г. 128 (последняя написана не Д. И.) Менделеев говорит не о природе атомов, но о соотношениях в растворах.

Своеобразие языка и приемы начертания формул Дмитрия Ивановича (например Pl вместо Pd, Ur вместо U) по возможности сохранены, но в некоторых случаях, в виду возможных затруднений, например Yt вместо Y, сделаны поправки. Явные ошибки печати исправлены.

В. Курбатов

Сдано в набор 13 августа 1934 г.
Поступило к печати 3 сентября 1934 г.
Формат бумаги 62 × 94.
Количество бум. листов 16¼.
Авторских листов 41,1.
Количество печ. знаков в 1 бум. листе 101184
Леноблгорлит № 24445.

Ответственный редактор Е. Д. Волова.
Технический редактор Б. П. Спиро.

Заказ № 995.
Тираж 5000.

4-я типография ОНТИ НКТП СССР «Красный Печатник». Ленинград, Международный, 75а.