

так никогда и не смог преодолеть и которая до сих пор остается *rons asinogum** для начинающих. Дальтон видел, что, хотя относительные плотности (массы на единицу объема) различных газов, вероятно, как-то связаны с относительными массами своих первичных частиц, они не могли быть тем же самым, потому что водяной пар, например, легче кислорода, а простейшая частица пара, содержащая как водород, так и кислород, должна весить больше, чем первичная частица кислорода. Это привело его к заключению о необоснованности «недоразумения», как он назвал позднее идею, что одинаковые объемы разных газов содержат одинаковое количество простейших частиц, и этого убеждения он придерживался вплоть до самой смерти в 1844 г. Он считал, что количества должны быть разными, для того чтобы можно было объяснить однородность атмосферы.

С другой стороны, рассматривая закон парциальных давлений, носящий его имя, который в действительности гласит, что газ, являющийся составной частью смеси, растворяется в жидкости, как если бы он один, в отсутствие остальных газов смеси, занимал все пространство, можно сказать, что Дальтон внес в утверждение современного мировоззрения не только экспериментальный вклад, состоящий в том, что молекулы газов пребывают в непрерывном, свободном и независимом движении, но и интересную новую и плодотворную идею.

Последующие этапы разработки молекулярной и атомной теорий на протяжении XIX в. нуждаются лишь в кратком обзоре. Что действительно заслуживает внимания, если оглянуться назад, так это, как показали дальнейшие события, огромное практическое значение появившейся наконец возможности определенно ответить на такой, к примеру, вопрос, какую формулу имеет вода: HO или H₂O. Сто лет назад даже химикам такие вопросы представлялись лишь академическими, и тем более нельзя представить себе философа, который мог хотя бы приблизительно догадываться, что ключ к расшифровке материальной вселенной лежит именно в разрешении этой проблемы и что до тех пор, пока она не будет решена, никакого реального прогресса в этом самом фундаментальном, как и самом древнем, разделе науки нельзя и ожидать.

Молекулярная теория

Истинными основоположниками современной молекулярной теории стали Гей-Люссак в 1808 г. и три года спустя Авогадро; первый — после открытия закона объемных отношений, второй — после его правильного объяснения при помощи своей знаменитой гипотезы, ныне переведенной в ранг закона. Гей-Люссак обнару-

* Задачей для ослов (лат.). — Прим. ред.

жил, что объемы химически смешивающихся газов всегда относятся друг к другу и к объему смеси, если она газообразна, как целые числа. Так, при температуре выше 100°C два объема водорода соединяются с одним объемом кислорода, в результате чего получаются два объема водяного пара. Авогадро утверждал, что все газы при одинаковых температуре и давлении содержат в единице объема одно и то же количество молекул. Оба закона носят лишь приблизительный характер, поскольку реальные газы отклоняются от газовых законов все больше и больше по мере повышения давления и понижения температуры, т. е. отклонения становятся тем значительнее, чем ближе эти параметры приближаются к условиям сжижения газа.

Совместно два закона показывают, что две молекулы водорода объединяются с одной молекулой кислорода, давая две молекулы водяного пара, так что в этом процессе молекула кислорода должна подразделяться на две равные части, каждая из которых входит в одну из двух молекул образовавшегося пара. Кислород плотнее пара, но не в два раза, поэтому возражение, возникавшее у Дальтона на основании первого утверждения против того, что равные объемы газов содержат одинаковое количество элементарных частиц, исчезает, если молекулы и водорода, и кислорода состоят из двух атомов, а молекула пара — из двух атомов водорода и одного кислорода. Но то ли потому, что оно не было осмыслено, то ли из-за господствовавшего скептического отношения к теоретическим обобщениям это простое соображение осталось сначала почти незамеченным, а затем было забыто почти на полвека, если не считать одного исключения.

Атомная теория Берцелиуса

Эрнст фон Мейер, хотя традиционно и приписывал основание атомной теории Дальтону, ясно показал, что Берцелиус, развивая работу Рихтера по химическим эквивалентам и исследования Дэви, пришел к этой теории независимо от ознакомления с вкладом Дальтона. В более узком смысле, возможном сегодня, когда мы делаем различие между атомной и молекулярной теориями, именно Берцелиуса нужно считать основоположником современной атомной теории.

Великий пионер точного химического анализа швед Берцелиус (1779—1848), применяя молекулярную теорию, исправил дальтоновское отношение масс кислорода и водорода с 8 на 16 и попытался, таким образом, преобразовать значения химических эквивалентов элементов, образующих летучие соединения, чтобы они стали их атомными массами. И пока речь идет о таких элементах, то именно ему, а не Дальтону следует приписать первую таблицу истинных атомных масс. С другой стороны, Берцелиус непрости-

Тельно опоздал с признанием обоснованности еще большего и величайшего по значению обобщения, включающего в рамки нашего знания большинство остальных элементов. В его первой таблице, опубликованной в 1818 г., значения атомных масс металлов были в два или четыре раза больше правильных, главным образом из-за того забавного обстоятельства, что в то время не любили таких соотношений, как 2:3, 2:5 и 3:4, между числами атомов металла и кислорода в металлических окислах.

Годом позже, в 1819 г., были сделаны еще два обобщения, первое из которых принадлежало Дюлонгу и Пти и состояло в том, что атомная теплоемкость (удельная теплоемкость \times атомная масса) большинства элементов примерно одинакова и равна 6.

Второе обобщение, сделанное Митчерлихом и известное как *закон изоморфизма*, утверждает, что молекулы солей, обладающих одинаковой кристаллической формой, имеют похожее строение. Изоморфизм доказывается возможностью образования смешанных кристаллов, в которых может без конца варьироваться соотношение между двумя совместно кристаллизующимися солями без изменения кристаллической формы. С тех пор метод изоморфизма с помощью микроскопа был распространен и на собственно металлы, в случае которых смешанные кристаллы называются *эвтектикой*, и именно в этой области, металлографии, он оказался наиболее полезным. Самый исчерпывающий пример в химии — квасцы. Это соли с общей формулой $X_2(ZO_4) \cdot Y_2ZO_4 \cdot 24H_2O$, где X может быть алюминием, железом, хромом или другим трехвалентным элементом, Y — натрием, калием или другим одновалентным элементом и Z — двухвалентным элементом, например серой, селеном или теллуром. Закон Митчерлиха дает возможность, если известна атомная масса одного из трех элементов X, Y и Z, назвать атомные массы остальных.

Этот закон широко использовался Берцелиусом в качестве руководящего принципа при переработке позднейших таблиц атомных масс, однако первое и более простое обобщение, касавшееся атомной теплоемкости, несмотря на то, что оно оказалось гораздо более полезным в этой области, не так быстро завоевало доверие. Проблеме отношения эквивалента к атомной массе оно сводило к определению удельной теплоемкости элемента; Нейман в 1831 г. распространил этот закон и на простые химические соединения. Встречались, однако, некоторые исключения, объяснение которых стало важной вехой на пути создания квантовой теории. Но эти исключения касаются в основном неметаллов с низкой атомной массой, газообразные соединения которых, подчиняющиеся закону Авогадро, существуют в избытке. Ценность закона Дюлонга и Пти в том, что он дополняет последний, и совместно они дают правильные атомные массы для металлов.

Итак, еще до окончания второго десятилетия прошлого века существовали методы для установления атомных масс прак-

тически всех известных элементов, хотя к середине века химики по большей части перестали ими пользоваться, предпочитая описывать химические соединения на языке чисто экспериментальных соединительных отношений, или эквивалентов. Воскресило химическую теорию атома развитие органической химии и следующая из нее концепция молекулы как структуры, согласно которой принципиально важны не только абсолютные и относительные количества атомов, но и их взаимное расположение внутри молекулы, или связи.

В 1858 г. соотечественник Авогадро итальянский химик Каниццаро опубликовал книгу, систематизирующую все методы определения атомных масс и применимость каждого из них, которая избавила атомную теорию от дальнейших сомнений. С тех пор дело было уже за определением молекулярных масс нелетучих органических соединений, что было неизбежным первым шагом к познанию структуры молекулы и что опять-таки необходимо было точно знать, прежде чем искусственно строить, или синтезировать, вещество. Именно в этой области стала постепенно развиваться теория валентности. Атому каждого элемента приписывалось некоторое определенное число (или числа) единиц соединительной способности, от одного до восьми (в редких крайних случаях), которые изображались соединительными связями, удерживающими вместе атомы в молекуле. Но многие элементы проявляют в разных своих соединениях разные валентности. Необозримое поле для изучения молекулярной архитектуры представляли органические соединения, состоящие по большей части из углерода, водорода и кислорода, валентности которых соответственно 4, 1 и 2 неизменны или почти неизменны, и азота с валентностью 3 или 5. Это, в свою очередь, очень помогло подведению под атомную теорию крепкого фундамента и в неорганической химии, хотя, что довольно любопытно, существующие идеи валентности, так успешно служившие в случае органических соединений, в этой области не работали, и отчаянные усилия заставить их это делать выглядят теперь как старания натянуть правый башмак на левую ногу. Однако гораздо более фундаментальным достижением, касающимся природы элементов и ставшим венцом атомной теории постольку, поскольку ею были установлены атомные массы достаточного количества элементов, был периодический закон.

Но в интересах исторической справедливости и чтобы показать, насколько каверзными иногда бывают подвохи судьбы, следует кратко упомянуть знаменитое обобщение, сделанное одним эдинбургским медиком в 1815 г. и известное как *гипотеза Праута*, которая была одним из первых плодов дальтоновской атомной теории. Во всем мире историки химии предали ее анафеме как один из главных факторов, препятствующих принятию теории и запутывающих потомков, хотя в действительности она была вдохновляющим стимулом, побуждавшим химиков как можно точнее

определять атомные массы, несмотря на скучный и утомительный характер этой работы. Исходя в первую очередь из почти точно целочисленного отношения атомных масс кислорода и водорода, Праут высказал предположение, что все атомные массы кратны атомной массе водорода и что последний и есть тот протил древних, из которого построено вещество.

После того, как вслед за Берцелиусом работы Дюма, Мариньяка и особенно работа Стаса (ставшая кульминационной в 1840 г.) давали все более и более точные результаты измерения атомных масс, было окончательно установлено, что атомная масса водорода (равная 1,008, если атомная масса кислорода 16) больше единицы примерно на 1%. Берцелиус предпочел кислород водороду в качестве шкалы атомных масс по чисто практическим соображениям: во-первых, поскольку последний является самым легким элементом, точно определить его атомную массу особенно трудно, а во-вторых, большинство элементов дает соединения с кислородом, доступные точному анализу, тогда как с водородом таких соединений очень немного. В таком подходе, когда атомной массе кислорода приписывается число 16, аналитики нашли потом дополнительное преимущество, состоящее в том, что, хотя водороду и не соответствовала единица, большое количество атомных масс оказалось настолько близко к целым числам, что в обиходе, не рискуя очень ошибиться, вполне можно было пользоваться их целочисленными значениями. Случайностью это быть не могло, поэтому гипотеза Праута возродилась в новом свете. Так продолжалось до тех событий, о которых мы расскажем, когда придет время говорить об изотопах.

На этом месте нам стоит прервать историческое повествование, чтобы, насколько это возможно, лаконично и точно рассказать о периодическом законе, каким он видится нам теперь, обращаясь к его фактическому, более позднему, чем хронологическое, появлению; ибо даже сейчас он представляется достаточно сложной взаимосвязью, и важно, чтобы, перед тем как продолжить рассказ, в уме читателя сложилась правильная картина.

Периодическая система химических элементов

Расположение химических элементов в порядке возрастания их атомных масс обрело смысл периодического закона, когда обнаружилось, что после определенного количества элементов, именуемого *период*, следующий период состоял из элементов, которые в химическом отношении были очень сходны с элементами предыдущего. В начале таблицы в периоде было семь элементов, затем в результате дальнейших исследований это число выросло до восьми; но после первых двух периодов следующие два содержат каждый на десять больше, т. е. по 18; в следующем периоде добавляется

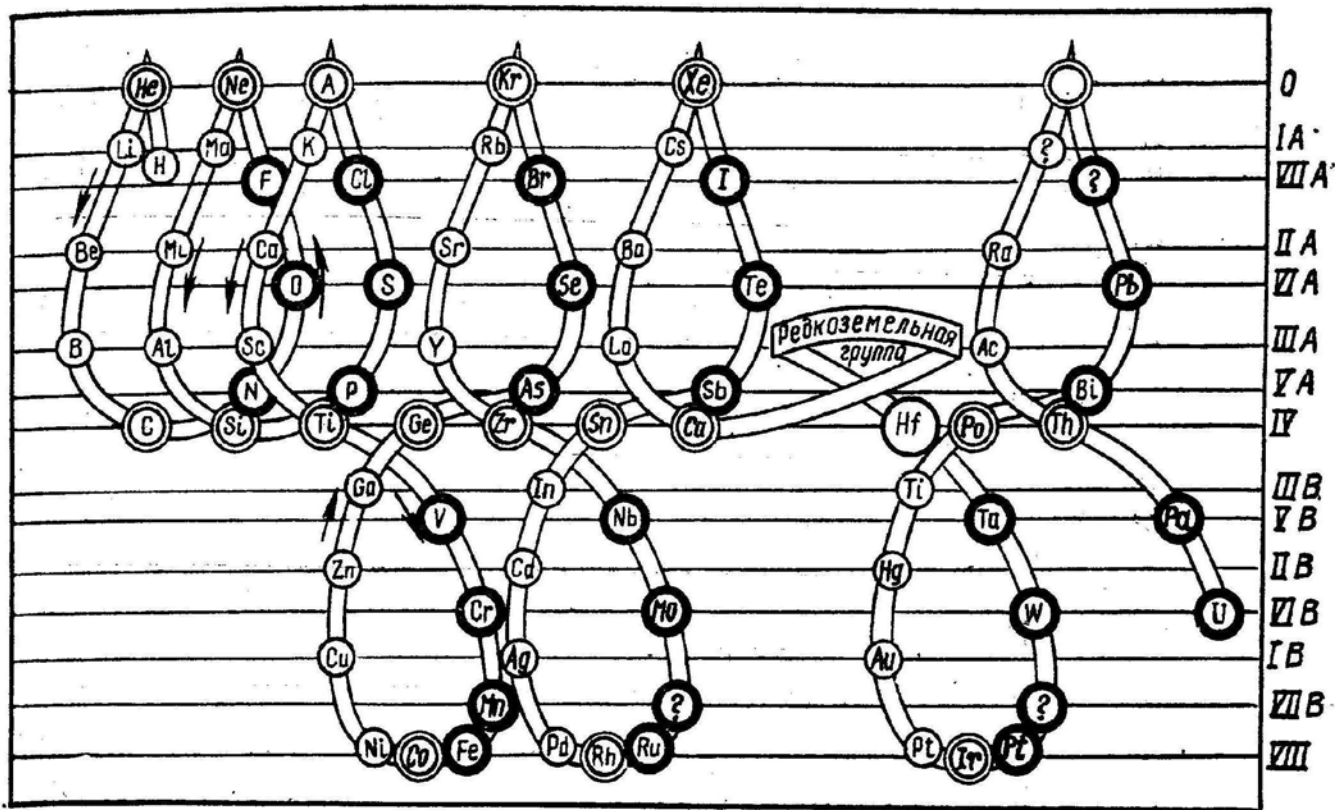


Рис. 6. Спиральное представление периодического закона

еще 14 элементов, т. е. получается 32, а завершается таблица неполным периодом из семи элементов. Таким образом, хотя в начале таблицы связь между элементами последовательных периодов достаточно проста, в дальнейшем она становится все более сложной. Чтобы эта взаимосвязь наглядно обозначалась, в общепринятой двумерной таблице периоды располагают горизонтально, каждый последующий ниже предыдущего, так что элементы в вертикальных колонках оказываются химически подобными, или *гомологами*, и образуют набор так называемых *семейств родственных элементов*. Однако с увеличением количества элементов в периодах появляются трудности, которые не могут быть устранены в рамках двухмерного представления, и необходима какая-то трехмерная диаграмма. Она и была впервые предложена сэром Вильямом Круксом, который расположил элементы в спиральной диаграмме-восьмерке и рассматривал закон как проявление постепенной эволюции вещества, начиная от протила. Две эти формы не альтернативны, они скорее дополняют друг друга, каждая выявляя специфические моменты этой сложной взаимосвязи.

Схема периодического закона приведена в табл. 1 и на рис. 6 (датирован авторский вариант). Снова можно отметить, что любой способ записи периодического закона сводится по сути дела к непрерывной последовательности, начинающейся номером 1 (водородом) и заканчивающейся номером 92 (ураном), который завер-

Периодическая система

Водород 1 Н 1,0080	ГРУППА 0	ГРУППА I	ГРУППА II
Первый короткий период (8)	Гелий 2 He 4,003	Литий 3 Li 6,940	Бериллий 4 Be 9,02
Второй короткий период (8)	Неон 10 Ne 20,18	Натрий 11 Na 23,00	Магний 12 Mg 24,32
Первый длинный период (18)	Аргон 18 Ar 39,944	Калий 19 K 39,096	Кальций 20 Ca 40,08

ГРУППА VIII

Железо 26 Fe 55,85	Кобальт 27 Co 58,94	Никель 28 Ni 58,69	Медь 29 Cu 63,54	Цинк 30 Zn 65,38
-----------------------	------------------------	-----------------------	---------------------	---------------------

Второй длинный период (18)	Криптон 36 Kr 83,7	Рубидий 37 Rb 85,48	Стронций 38 Sr 87,63
----------------------------	-----------------------	------------------------	-------------------------

Рутений 44 Ru 101,7	Родий 45 Rh 102,91	Палладий 46 Pd 106,7	Серебро 47 Ag 107,880	Кадмий 48 Cd 112,41
------------------------	-----------------------	-------------------------	--------------------------	------------------------

Самый длинный период (32)	Ксенон 54 Xe 131,3	Цезий 55 Cs 132,01	Барий 56 Ba 137,36
---------------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

Осмий 76 Os 190,2	Иридий 77 Ir 193,1	Платина 78 Pt 195,23	Золото 79 Au 197,2	Ртуть 80 Hg 200,61
----------------------	-----------------------	-------------------------	-----------------------	-----------------------

Последний неполный период (7)	Радон 86 Rn 222	— 87	Радий 88 Ra 226,05
-------------------------------	--------------------	---------	-----------------------

Редкоземельные элементы (15) (вынесены из таблицы)	Лантан 57 La 136,92	Церий 58 Ce 140,13	Празеодим 59 Pr 140,92
	Тербий 65 Tb 159,2	Диспрозий 66 Dy 162,46	Гольмий 67 Ho 164,94

ГРУППА III	ГРУППА IV	ГРУППА V	ГРУППА VI	ГРУППА VII
Бор 5 B 10,82	Углерод 6 C 12,010	Азот 7 N 14,008	Кислород 8 O 16,000	Фтор 9 F 19,00
Алюминий 13 Al 26,97	Кремний 14 Si 28,06	Фосфор 15 P 30,98	Сера 16 S 32,066	Хлор 17 Cl 35,457

Скандий 21 Sc 45,10	Титан 22 Ti 47,90	Ванадий 23 V 50,95	Хром 24 Cr 52,01	Марганец 25 Mn 54,93
------------------------	----------------------	-----------------------	---------------------	-------------------------

A

Галлий 31 Ga 69,72	Германий 32 Ge 72,60	Мышьяк 33 As 74,91	Селен 34 Se 78,96	Бром 35 Br 79,916
-----------------------	-------------------------	-----------------------	----------------------	----------------------

B

Иттрий 39 Y 88,92	Цирконий 40 Zr 91,22	Ниобий 41 Nb 92,91	Молибден 42 Mo 95,95	— 43
----------------------	-------------------------	-----------------------	-------------------------	---------

A

Индий 49 In 114,76	Олово 50 Sn 118,70	Сурьма 51 Sb 121,76	Теллур 52 Te 127,61	Иод 53 I 126,92
-----------------------	-----------------------	------------------------	------------------------	--------------------

B

Редкозем. 57—71	Гафний 72 Hf 178,6	Тантал 73 Ta 180,88	Вольфрам 74 W 183,92	Рений 75 Re 186,31
--------------------	-----------------------	------------------------	-------------------------	-----------------------

A

Таллий 81 Tl 204,39	Свинец 82 Pb 207,21	Висмут 83 Bi 209,00	Полоний 84 Po 210	— 85
------------------------	------------------------	------------------------	----------------------	---------

B

Актиний 89 Ac 227	Торий 90 Th 232,12	Протактиний 91 Pa 231	Уран 92 U 238,07	
----------------------	-----------------------	--------------------------	---------------------	--

Неодим 60 Nd 144,27	— 61	Самарий 62 Sm 150,43	Европий 63 Eu 150,0	Гадолиний 64 Gd 156,9
------------------------	---------	-------------------------	------------------------	--------------------------

Эрбий 68 Er 167,2	Тулий 69 Tm 169,4	Иттербий 70 Yb 173,04	Лютеций 71 Lu 175,0	
----------------------	----------------------	--------------------------	------------------------	--

шает естественный ряд элементов. В случае плоской таблицы каждая новая строка элементов начинается слева, а заканчивается справа. Приведенный здесь вариант наилучшим образом выявляет отношения химического родства. Водород, занимающий первое место, вынесен из таблицы и, будучи одновалентным, родствен элементом группы I и группы VII, хотя, в силу своей электроположительности, в большей степени родствен первым. Хотя периодический закон был открыт после расположения элементов в порядке возрастания их атомной массы, к концу прошлого века выяснилось, что имеются и исключения, когда в некоторых парах элементы неправильно переставлены местами. Теперь известно, что периодический закон отражает не зависимость между химическими свойствами элемента и его атомной массой, которая, как правило, является просто статистической средней по нескольким разным целочисленным атомным массам, а зависимость химических свойств от количества электронов в атоме, которое возрастает на единицу при переходе от элемента к элементу. Периодичность химических свойств обусловлена химически активными электронами в атоме, количество которых периодически возвращается к нулю, чему соответствует семейство инертных газов атмосферы, открытых на исходе прошлого века. Номера групп в системе от 0 до VIII означают максимально возможное число активных электронов в атоме. Но принятая первоначально взаимосвязь между химическими свойствами и увеличивающейся атомной массой, несмотря на свою принципиальную неправильность, в качестве некоторой усредненной взаимосвязи до сих пор широко и успешно используется на практике.

Таким образом, за несколькими исключениями, о которых речь впереди, элементы, начиная с № 2 (первого элемента группы 0 — гелия), разбиты на восемь групп или семейств, из которых первая группа состоит из сильно основных, или образующих основания щелочных металлов. Эти металлы электроположительны: их ионы устремляются к отрицательному электроду при электролитическом разложении их солей, т. е. при прохождении через последние электрического тока. Другая крайность — группа VII, содержащая сильно кислотные, или кислотообразующие, электроотрицательные элементы — галогены. При переходе от группы к группе основной характер постепенно ослабевает, хотя группа II состоит еще из очень сильно основных щелочноземельных элементов, основные свойства которых лишь едва слабее, чем у щелочных элементов группы I. В середине таблицы, в группе IV, чему в первом периоде соответствует углерод, достигается электронейтральность, а затем, к группе VII, семейства становятся все более кислотными.

Максимальная валентность элемента равна его групповому номеру, когда он выступает в качестве электроположительного, или основного, элемента, и восьми минус номер группы, когда он выступает как электроотрицательный элемент — это обобщение назы-

вается *правилом Абегга*. Можно сказать, что резко контрастирующий характер групп, соответствующих началам и концам последовательных периодов, делает химию этих элементов, как правило, намного проще и определенней, чем химия элементов середины системы; особенно это относится к более тяжелым элементам, химия которых иногда оказывается очень плохо предсказуемой. На современном языке соединения первых обычно бывают *полярными*, а вторых — часто *неполярными*, и то, что мы знаем теперь об этом более наглядном различии между ними, значительно упростило химию элементов середины периодической системы. Для тяжелых элементов середины таблицы при спуске вниз по столбцу особенно заметно усиление основного характера с увеличением атомной массы. Также следует сказать, что, хотя элементы первого короткого периода Д. И. Менделеев назвал и до сих пор они известны как *типические элементы*, они обычно менее типичны для химии своих семейств, чем элементы второго периода.

Что касается трудностей, связанных с увеличением числа элементов в следующих периодах, то последние удобнее рассматривать как получающиеся в результате вставки в первоначальный период, между группами II и III, последовательности из десяти элементов (все — металлы), как это показано на схеме (табл. 1) изломом горизонтальных линий. После первых двух коротких периодов, которые содержат по два первых члена восьми групп, или семейств, идут два длинных периода по 18 элементов каждый. Из десятка вставленных элементов первые пять и последние два попадают соответственно в группы III—VI и I—II, оставляя под элементами группы 0 так называемую группу VIII, которая содержит последовательности трех очень похожих металлов. Поэтому если дело касается группы 0, то после третьего ее элемента — аргона аналоги идут не один за другим, а встречаются через один член в столбце, причем родство здесь двойственное: между инертными газами с одной стороны и между элементами группы VIII — с другой. Но там, где начинаются и кончаются вставные декады, т. е. соответственно в группах III и II, хотя и для них справедливо сказанное выше, имеется значительное химическое подобие между последовательными членами столбцов, которое постепенно ослабляется в других группах с приближением к группе VIII с любой стороны. Во многом благодаря этому правилу Абегга, хотя и не столь безоговорочно, применимо также для вставных членов, обеспечивая принадлежность соединений элементов одного и того же столбца к одному общему типу. Исторически так сложилось, что длинные периоды были подразделены на два подпериода: А — для первых восьми и В — для последних семи элементов, а три промежуточных элемента относились к группе VIII (все это показано на схеме).

В следующий самый длинный период вставлены еще 14 элементов, именуемых редкоземельными элементами, все они трехва-

лентны и крайне похожи на первый, принадлежащий к группе III. Лантан и остальные элементы (всего 15) для удобства и компактности вынесены из таблицы и показаны отдельно внизу. В последнем неполном периоде, включающем семь членов, события пока развиваются, как в двух длинных периодах, а не как в самом длинном, непосредственно ему предшествующем. Это следует запомнить на будущее, чтобы заметить новые черты в проявлении периодичности, которые теперь интересным образом обнаружились и которые мы обсудим позже, когда будем говорить о новых, трансуранных элементах.

Спиральная форма периодического закона

Что касается спиральной формы (см. рис. 6), то она является попыткой схематического представления обсуждаемых выше моментов. Электроположительные элементы, обозначенные одинарными кружками, расположены как бы над плоскостью листа, а электроотрицательные (жирные кружки) — как бы под плоскостью листа; интерполированные элементы представлены нижними половинами трех соседних восьмеричных витков (те, что лежат в плоскости листа, обозначены двойными кружками), а интерполированные редкоземельные элементы показаны в виде петли.

Заостренные верхушки верхних участков «восьмерок» и почти плоские основания нижних частей демонстрируют резкое изменение химических свойств при переходе от электроотрицательных к электроположительным элементам с любой стороны через химически инертные элементы, чему противопоставляется необычайная схожесть свойств трех соседних элементов группы VIII. Однако эта спиральная форма неудачна для сколько-нибудь достаточного выявления аналогий между подгруппами А и В и ее следует считать только схемой, не имеющей количественного значения.

Говоря о том, что теперь собой представляет периодический закон, нужно коротко рассказать, как он был впервые установлен и какое влияние оказал на утверждение современной атомной теории. Первым его открыл англичанин Дж. А. Р. Ньюлендс в 1864 г., который назвал его законом октав. Он говорил: «Восьмой элемент, считая с данного, в некотором роде повторяет первый, подобно восьмой ноте октавы в музыке». Несмотря на изменение периода с семи на восемь, имя Ньюлендса счастливо напоминает словом «октет», которое в современной химической теории так называемого кубического атома применяется для обозначения восьми электронов в углах куба, используемого для схематического представления атома, входящего в состав молекулы. В том же году подобную попытку предпринял Лотар Мейер в Германии, который вместе с русским ученым Д. И. Менделеевым в огромной степени расширил и развил обобщение. Д. И. Менделеев же был

первым, кто пытался объединить все элементы в единую классификацию, и именно ему мы, главным образом, обязаны ее нынешним видом. Что может существовать какая-то связь между атомной массой и химическими свойствами поначалу без сомнения было весьма удивительно для химиков-скептиков. Но трудно простить и стыдно вспомнить, что эту мысль сочли пригодной для осмеяния, а первооткрывателю этого мощного рычага прогресса был закрыт доступ в регулярные научные журналы того времени. К сожалению, усложнение и возрастающая специализация науки, так же как и перерождение университетов из храмов философии в учебные заведения для подготовки нового узкопрофессионального типа исследователей с шорами на глазах, скорее только способствовали этому нетерпимому фарисейскому отношению.

Д. И. Менделеев, пытавшийся охватить все элементы, вынужден был заключить, что некоторые места пока пусты, и, в частности, он предсказал существование трех новых элементов, указав, исходя из положения в таблице и свойств элементов, соседствующих с ними в периодах и группах, их химические свойства, достаточные для того, чтобы позволить при целенаправленном поиске сразу же обнаружить их. Эти элементы Д. И. Менделеев назвал экабор, экаалюминий и экасилиций, добавляя приставку «эка» к названиям более легких гомологов, а теперь это скандий (1879), галлий (1875) и германий (1886). Незадолго до этого спектральный анализ обогатил периодическую систему четырьмя новыми элементами: цезием (1860), рубидием и таллием (1861) и индием (1863).

Еще более важный результат состоял в том, что периодический закон стал последней апелляционной инстанцией, выносящей окончательный приговор в таких сомнительных случаях, как соотношение между химическим эквивалентом и атомной массой, и раз уже был сформулирован общий принцип периодической системы, то не могло оставаться какой-то неисправленной ошибки. Так, первоначально бериллий считался трехвалентным с атомной массой 13,5, а индий — двухвалентным с атомной массой 75,2; в отношении же валентностей оказалось наоборот, а атомные массы равны 9 и 112,8 соответственно. Урану сначала приписывали атомную массу 60, затем изменили ее на 120, однако периодический закон показал, что истинное значение ее равно 240 — это последнее значение выражено через атомную массу водорода, принятую за единицу. Последнее, но не наименьшее. Только после открытия невалентных инертных газов появилась уверенность, что молекулы обыкновенных газов состоят из двух, а не из числа, кратного двум, атомов. Первые же по самой своей природе должны быть одноатомными, так что для этих газов атом и молекула означают совершенно одно и то же.

В конце прошлого века главными белыми пятнами оставались, во-первых, элементы конца таблицы между висмутом (№ 83) и торием (№ 90), только два из них, входящие в последний период,

были известны. Это область радиоактивности, заполненная примерно 40 радиоэлементами, которые привели к открытию изотопов. Во-вторых, теория ничего не могла сказать в отношении количества редкоземельных элементов, и, в-третьих, не было никакой уверенности, что места, оставленные незанятыми для двух гомологов марганца, действительно имеются в таблице. Периодическая система стала в конце прошлого века памятником подвигу абсолютно непреклонного упорства и аккуратности в экспериментальной работе, тем более значительным, что пока не существовало даже намека в отношении ее смысла, и с точки зрения теоретиков она выглядела самой настоящей криптограммой, своими буквами призывающей расшифровать ее.

Глава третья. ЭНЕРГИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСТВО

До середины прошлого столетия тепло рассматривалось главным образом как особый невесомый флюид — теплород. Считалось, что теплород способен проникать между первичными частицами материи, способствуя самоотталкиванию их и вызывая таким образом расширение и переход вещества из твердого или жидкого состояния в газообразное. Такая точка зрения несколько отличалась от представлений о постоянной атмосфере теплорода, которой, по мнению Лавуазье, Хиггинса и некоторых других ученых, окружены твердые ядра ньютоновского атома. Несомненно и то, что появление этой точки зрения было во многом вызвано необходимостью постулировать сходный электрический флюид для объяснения электропроводности, что приобрело особую актуальность после публикации работ Стефана Грея (1695—1736), и особенно после открытия гальванического электричества в конце XVIII в. и гальванической батареи — предшественницы современной электрической батареи.

В период так называемого «великого пересмотра» химических терминов, который был начат Лавуазье и его соотечественниками после ниспровержения теории флогистона и которому мы обязаны появлением химической номенклатуры почти в ее современном виде, термин «теплород» был сохранен для определения «исключительно упругого флюида», называвшегося прежде «огненным». Вопреки общепринятому мнению, по вопросу о природе окисления Лавуазье придерживался взглядов, почти идентичных взглядам сторонников флогистонной теории, разве что его подход был более четким и цельным. Он считал, что газ состоит из неизменяемой основы и теплорода; горючие вещества и металлы сильнее притягиваются к кислородной основе, чем к теплороду, и, таким образом, в процессе окисления выталкивают его.

Зачатки современного представления о тепле как о «виде движения» можно найти уже в известной работе Фрэнсиса Бэкона (1561—1626) «Новый Органон». Согласно выдвинутой им гипотезе о природе тепла, оно обязано своим происхождением «энергичному, сдерживаемому движению внутри маленьких частиц материи». В этой же работе можно заметить зародыши нашей современной системы размерностей, базирующейся на трех фундаментальных физических величинах: массе M , длине L и времени T , которые, будучи выражены соответственно в граммах, сантиметрах и секундах, дают абсолютную систему единиц (СГС).



Рис. 7. Граф Румфорд (1753—1814)

В наше время вошло в привычку выражать при помощи этих единиц все, что поддается измерению, без ссылки на чисто количественные или специфические факторы, благодаря которым эти значения считались общепризнанными. Кстати, подобный подход позволяет современной науке избежать дальнейших неловких вопросов об «истинной» природе этих единиц — о том, действительно ли они существуют как самостоятельные объективные реалии. В то же время трудно удержаться от искушения признать такую не поддающуюся ни созданию, ни уничтожению величину, как энергия, несуществующей, и именно это придает особое значение поиску законов сохранения.

Законы термодинамики

В самом конце XVIII в. граф Румфорд (1753—1814) пришел к выводу о том, что тепло является формой движения. Уроженец Северной Америки граф Румфорд (Бенджамин Томсон) известен как основатель Лондонского Королевского института (1799). Главной своей задачей он считал поиск более совершенных способов управления огнем. Вывод Румфорда основывался на его широко известном эксперименте, в котором кипение воды достигалось за счет тепла, выделявшегося при сверлении ствола пушки механизмом, приводимым в движение лошадьми.

К подобному же мнению в 1799 г. пришел и Дэви после экспериментов, в результате которых он добился таяния льда путем

трения двух его кусков друг о друга в условиях вакуума. Но прежде чем стало возможным дальнейшее развитие динамической теории тепла, и в частности той ее области, которая занимается исследованием веществ в газообразном состоянии (кинетическая теория газов), необходимо было избавиться от путаницы, обусловленной, главным образом, укоренившимся ошибочным употреблением термина «сила» вместо «энергия», например в выражении «сохранение сил». Кинетическая теория сыграла ведущую роль в установлении объективности закона сохранения энергии именно потому, что энергия газов легко измерима, в то время как массу, силу и скорость, возникшую в процессе движения, непосредственно установить невозможно.

Первый закон термодинамики, выражающий связь между двумя формами энергии — теплом и работой, был открыт в результате хорошо известных экспериментов Джоуля (1843—1849) из Манчестера, который определил механический эквивалент тепла, а также в результате теоретических изысканий немецкого физика Майера (1842). Позднее этот закон был распространен на все формы энергии; смысл его сводился к следующему: при исчезновении или появлении энергии в одной форме энергия в другой форме появляется или исчезает в постоянном соотношении. Из этого и был сделан вывод о том, что энергию, как и материю, нельзя уничтожить или создать из ничего.

Более сложный второй закон термодинамики (как он теперь называется) был абсолютно точно выведен в 1824 г. Карно, причем не из динамической, а из тепловой теории; поэтому его гораздо легче понять, рассматривая тепло как флюид, чем как вид движения.

Теорема Карно, по-видимому, является самым замечательным примером чисто логического доказательства в науке XIX в., несколько напоминающим установление Эйнштейном взаимозависимости массы и энергии: в обоих случаях выводы не вытекают из хода доказательства, и, к тому же не была использована ни одна из известных теорий о природе энергии. Основанная Карно термодинамика до сих пор в целом придерживается предложенных им принципов.

Ученый уподобил механическую силу тепла силе давления водяного столба. Подобно воде, совершающей работу при падении на более низкий уровень, тепло совершает работу только при понижении температуры. Знаменитая теорема Карно $W/H = (T_1 - T_2)/T_1$ (т. е. количество тепла, способного совершить работу, равно отношению разницы температуры к первоначальной температуре, измеряемой в градусах Цельсия от абсолютного нуля (-273°C)) предшествовала и привела к появлению понятия об абсолютном нуле — температуре, при которой любое тело полностью лишено тепла. Применительно к тепловой теории эта теорема до определенной степени представляет собой аксиому, поскольку

ку начальная температура является мерой количества тепла, запасенного рабочим телом, а конечная температура определяет количество оставшегося в нем тепла. Что бы ни произошло с рабочим телом при падении температуры, ясно лишь одно: часть тепла (обычно незначительная), покидающего рабочую систему, в любом случае может быть соотнесена с работой, проделанной системой.

В динамике и статике размерность силы ML/T^2 , а энергии ML^2/T^2 . Поскольку размерность скорости (V) есть L/T , а импульса MV или ML/T , то силы измеряются изменением импульса, который они сообщают свободно движущейся массе в единицу времени, а энергия — вычисленной таким образом затраченной силой действия и расстоянием действия этих сил (т. е. расстоянием, на которое они способны продвинуть подвергнутое воздействию тело). В системе СГС за единицу силы принято считать силу в 1 *дину*, т. е. силу, необходимую для придания свободно движущемуся телу массой 1 *г* скорости 1 *см/сек*. Поскольку сила земного притяжения, действующая на массу 1 *г*, составляет примерно 980 *дин*, то 1 *дина* приблизительно равна весу тела с массой 1 *мг*. Единицей энергии в системе СГС является эрг — кинетическая энергия, сообщенная свободно движущейся массе в 1 *г* силой в 1 *дину* на расстоянии 1 *см*. Из выражения для кинетической энергии $MV^2/2$ вытекает, что 1 *эрг* равен энергии свободно движущегося со скоростью 1 *см/сек* тела с массой 2 *г*. Единицей тепловой энергии в системе СГС является калория, равная количеству тепла, необходимого для нагрева 1 *г* воды на 1°C, и эквивалентная 41,8 млн. *эрг*. Следовательно, чтобы перевести калории в абсолютные единицы энергии, нужно их умножить на это число.

Поскольку давление определяется как сила, действующая на единицу площади, а объем имеет размерность L^3 , то произведение давления и объема, так же как и произведение силы и длины, является выражением количества энергии. Если объединить законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака, определяющие зависимость объема от давления и температуры, получится простейшее уравнение $PV=RT$, где T — абсолютная температура, R — постоянная величина для всех газов, взятых в равном объеме V при одинаковой температуре T и давлении P . Как уже отмечалось, точность вычисления по этой формуле увеличивается по мере удаления температуры газа от точки сжижения. Следует отметить, что R (или PV/T) представляет собой величину, вычисленную сугубо экспериментально и имеющую одинаковое значение для равных объемов различных газов (при одинаковой температуре и давлении) и, следовательно, согласно закону Авогадро, для одинакового количества молекул. Если данное уравнение отнести к грамм-молекуле газа, т. е. к 2 *г* водорода, 32 *г* кислорода и т. д., то R в тепловом выражении будет равно почти точно 2 *кал*. Однако в данный момент наша задача заключается не в подробном рассмотрении этого закона, а в том, чтобы показать, к чему он ведет.

Левая часть уравнения (PV) выражает энергию, необходимую для превращения твердого вещества, взятого в незначительном объеме, в газообразное путем преодоления внешнего давления P . В качестве примера можно привести превращение в газ твердого вещества в цилиндре с подвижным поршнем, который, преодолевая атмосферное давление, выдвигается до тех пор, пока объем цилиндра не увеличится от нуля до V . Эта тепловая энергия используется в дополнение к энергии, необходимой для поднятия температуры газа. Отсюда следует, что молекулярная теплоемкость газа (равная произведению удельной теплоемкости на молекулярную массу и обозначаемая c_p) при постоянном давлении и способности к расширению всегда на две единицы больше молекулярной теплоемкости газа при постоянном объеме c_v , когда нет необходимости совершать работу по преодолению атмосферного давления.

Соотношение этих двух теплоемкостей c_p/c_v или $(c_v + 2)/c_v$ несложно определить экспериментально, исследуя скорость звука в газообразной среде. Это соотношение незаменимо при рассмотрении такой сложной структуры, как молекула, и при определении числа составляющих ее атомов, причем это соотношение по мере увеличения сложности молекулы уменьшается. Для одноатомных газов нулевой группы периодической системы, а также в целом для металлов (как, например, для ртути в летучем состоянии) это соотношение составляет $5/3$ (следовательно, $c_v = 3$); для двухатомных газов оно обычно равно $7/5$ и т. д. При этом числитель и знаменатель различаются на число 2, но оба увеличиваются на равное целое число по мере возрастания количества тепла, используемого для создания внутреннего движения в молекулярной структуре, а не ускорения процесса перехода молекул. Если рассматривать только одноатомные газы, молекулы которых являются не структурами, а обособленными атомами, то можно сказать, что тепло, расходуемое на увеличение энергии перехода атомов, составляет 3 кал на одну грамм-молекулу при повышении температуры на 1°C . Процесс этот не зависит от массы атома или молекулы, и закон Авогадро означает, что средняя кинетическая энергия перехода одинакова для всех молекул, легких или тяжелых, и поэтому их средняя скорость, вычисленная из кинетической энергии, должна быть обратно пропорциональна корню квадратному из их массы, т. е. для водорода в четыре раза большей, чем для кислорода.

Кинетическая теория газов

Приведенные выше выводы идентичны выводам физиков и математиков, развивших кинетическую теорию путем применения обычных законов динамики к любому скоплению свободно движущихся частиц. Постоянно сталкиваясь друг с другом и со стен-

ками сосуда, частицы приходят в состояние равновесия, при котором, несмотря на значительные различия в скорости даже для одинаковых по массе тел, кинетическая энергия распределяется между ними поровну независимо от массы, причем легкие частицы имеют в среднем такую же энергию, как и тяжелые. Это первое следствие, которое вытекает из отличающегося высокой степенью обобщения закона, известного как *закон равномерного распределения энергии*.

Другим следствием является то, что этот закон применим к каждому отдельному виду самостоятельного движения частицы (который, в связи с этим называется *степенью свободы*). Сюда относятся движения вращательное, колебательное и прямолинейное, причем на каждую степень свободы приходится в среднем одинаковая доля энергии. Не вдаваясь в подробности данного вопроса, отметим только, что прямолинейное движение обладает тремя степенями свободы, по одной для каждой из трех пространственных координат. Следовательно, в одноатомной молекуле, обладающей теплом в 3 кал/град , каждая из степеней свободы представлена одной калорией, а две дополнительные калории, поглощенные двухатомными молекулами, свидетельствуют о наличии двух дополнительных степеней свободы, что происходит благодаря взаимной циркуляции формирующих их двух атомов.

Еще один, более важный для нас, вывод касается молекулярной теплоты твердых веществ, в которых составляющие их атомы не имеют свободного прямолинейного движения, а находятся в состоянии постоянного колебания. Закон Дюлонга и Пти, согласно которому атомная теплоемкость элементов примерно постоянна и равна 6 кал/град , уравнивает, подобно маятнику, среднюю кинетическую и потенциальную энергию, причем первая из них равна 3 кал/град (как для одноатомных газов), а вторая также добавляет три калории, доводя общую сумму тепла до шести калорий. Если все это соответствует действительности, то в таком случае динамические законы, касающиеся равномерного распределения энергии, могут быть выражены двумя основными способами, значительно отличающимися друг от друга: химический эквивалент атомной массы можно вывести из плотности газа при помощи закона Авогадро или же, основываясь на законе Дюлонга и Пти, — из атомной теплоемкости. Если за кинетическую энергию прямолинейного движения одной грамм-молекулы принять 3 ккал/град , то очень просто рассчитать «среднюю» скорость молекул, основываясь на уже имеющихся данных. Так, для водорода при 15°C (288°K) она составляет около $1,9 \text{ км/сек}$. В данном контексте слово «средняя» обозначает не среднее линейных скоростей, а корень квадратный из их средних квадратов.

Следует отметить, что полученный результат не зависит от числа молекул в грамм-молекуле M , поскольку кинетическая энергия M граммов не изменяется при разделении общей массы на час-

ти (если, конечно, условимся считать «среднюю» скорость отдельных частей равной «средней» скорости целого). Так, 2 г водорода обладают кинетической энергией прямолинейного движения, равной 3Т калорий, что при температуре 15°C составит 864 кал, или $3,6 \cdot 10^{10}$ эрг. Поскольку масса равна 2 г, то ее корень квадратный ($1,9 \cdot 10^5$) и будет скоростью в километрах в секунду, т. е. 1,9 км/сек.

Кинетическая теория газов применима также к жидкостям в той мере, в какой это касается их внутренних слоев, где взаимопривлечения молекул, вызывающие сжижение, уравнивают и ликвидируют друг друга. На поверхности же, где взаимопривлечения совершенно не уравновешены, они создают поверхностное натяжение, заставляющее каплю из всех возможных форм принимать сферическую. Однако в поверхностном натяжении участвует только очень тонкий слой, в который входит немного молекул. Во внутренних слоях жидкости действует осмотическое давление, аналогичное газовому. Это явление открыл фитофизиолог Пфедфер, установивший, что именно осмотическое давление заставляет соки поступать к растущим деревьям и растениям. Для наглядной демонстрации этого процесса требуется полупроницаемая мембрана, которую нетрудно искусственно создать по образцу клетки растения и которая свободно пропускает воду и другие жидкости, задерживая тем не менее растворенные в них вещества. В результате исключительно под влиянием молекул этих веществ создается несбалансированное (осмотическое) давление, которое может достигнуть нескольких сот атмосфер при сильной концентрации раствора и которое сложно (но все-таки можно) непосредственно измерить.

Для нашего исследования важность открытия осмотического давления заключается в том, что оно заполнило пробел в вопросе определения молекулярной массы нелетучих органических соединений, что вначале являлось серьезным препятствием на пути исследования их структуры.

Термодинамика предлагает нам два простых экспериментальных способа косвенного определения осмотического давления, а именно:

- 1) повышение точки кипения и
- 2) понижение точки замерзания раствора, вызываемые растворенным в нем веществом.

С помощью этих методов молекулярную массу нелетучих растворимых веществ стало теперь так же легко определять, как и молекулярную массу летучих веществ по плотности пара. Однако более важным в теоретическом плане явилось последовавшее за этим открытие полной или частичной диссоциации электролитов в водном растворе на положительно и отрицательно заряженные ионы, которое привело к появлению уже упомянутой теории Аррениуса и к которому мы возвратимся несколько позже.

Броуновское движение и число Авогадро

Наиболее важные выводы из изменившихся взглядов на природу молекулы были сделаны уже в нынешнем веке, но для удобства они включены в эту главу, поскольку ими было завершено длительное и нелегкое создание теоретической модели. Кроме того, основы теории были преимущественно развиты еще в прошлом веке такими представителями математической физики, как Крониг, Клаузиус, лорд Кельвин, Дж. Клерк Максвелл и позднее Больцман, К. Е. Мейер и Ван-дер-Ваальс. В первом десятилетии XX в. французский физикохимик Жан Перрен сумел не только убедительно доказать, что броуновское движение является не чем иным, как постоянным движением молекул, но и подсчитать (исключительно экспериментальным путем) число молекул в грамм-молекуле. Это число равно $6 \cdot 10^{23}$, обозначается символом N_A и названо в честь того, кто его ввел, *числом Авогадро*.

Первым результатом применения ахроматического объектива в микроскопических исследованиях явилось *броуновское движение*, названное по имени его открывателя — естествоиспытателя Броуна. Однако потребовалось целое столетие для того, чтобы доказать, что при увеличении разрешающей способности микроскопа можно увидеть, но не различить, наиболее крупные частицы, благодаря их постоянному движению, так как их кинетическая энергия равна $3T/N_A$ калорий независимо от того, является ли эта частица молекулой газа или же микроскопической твердой или жидкой частицей, образующей эмульсию. Перрен доказал, что каждая частица (меньше определенного размера) движется чрезвычайно быстро и хаотично; частицы движутся так быстро, что кажутся просто живыми, причем самая высокая скорость наблюдается у наиболее маленьких частиц.

Одним из самых замечательных экспериментальных и теоретических исследований в науке является исследование Жана Перрена, доказывающее, что в эмульсии распределение отдельных частиц по вертикали подобно распределению молекул газа в атмосфере и подчиняется тому же геометрическому закону рассеяния. Плотность атмосферного воздуха, в 14,4 раза превышающая плотность водорода, уменьшается в два раза при подъеме на 6 км (с любого выбранного уровня). В водородной же среде плотность уменьшится в два раза лишь на высоте, большей в 14,4 раза (т. е. 86,4 км). Фракционированно центрифугируя эмульсию гуммигута и мастики, Перрен приготовил эмульсии, частицы которых обладали одинаковым размером и сферической формой. Измерив под микроскопом диаметр такой частицы, можно высчитать ее массу. Затем он также измерил под микроскопом «полувысоту» этих частиц, т. е. высоту, необходимую для уменьшения количества частиц в эмульсии в два раза. Для гранулы гуммигута диаметром 0,14 мкм (1 мкм равен 0,001 мм) полувысота составляет 0,1 мм, а

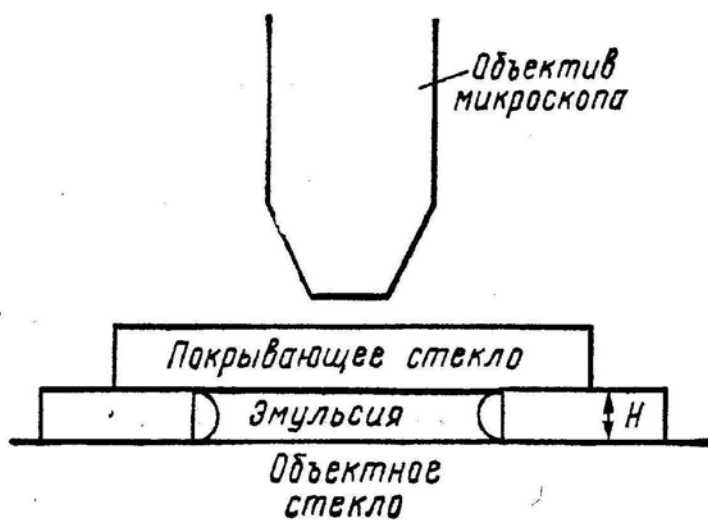
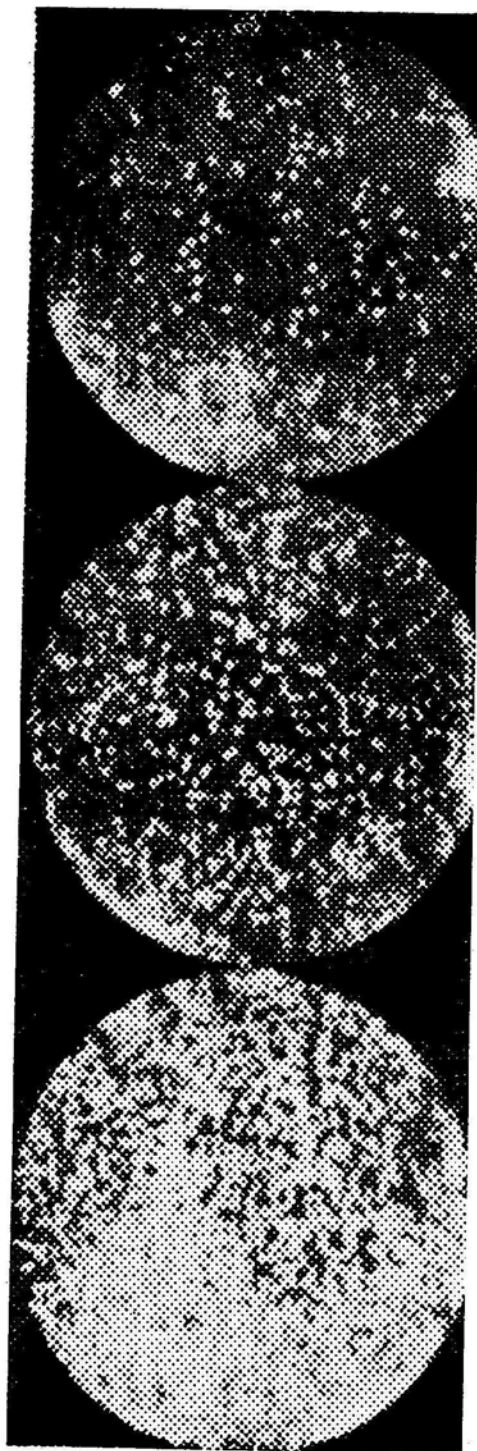
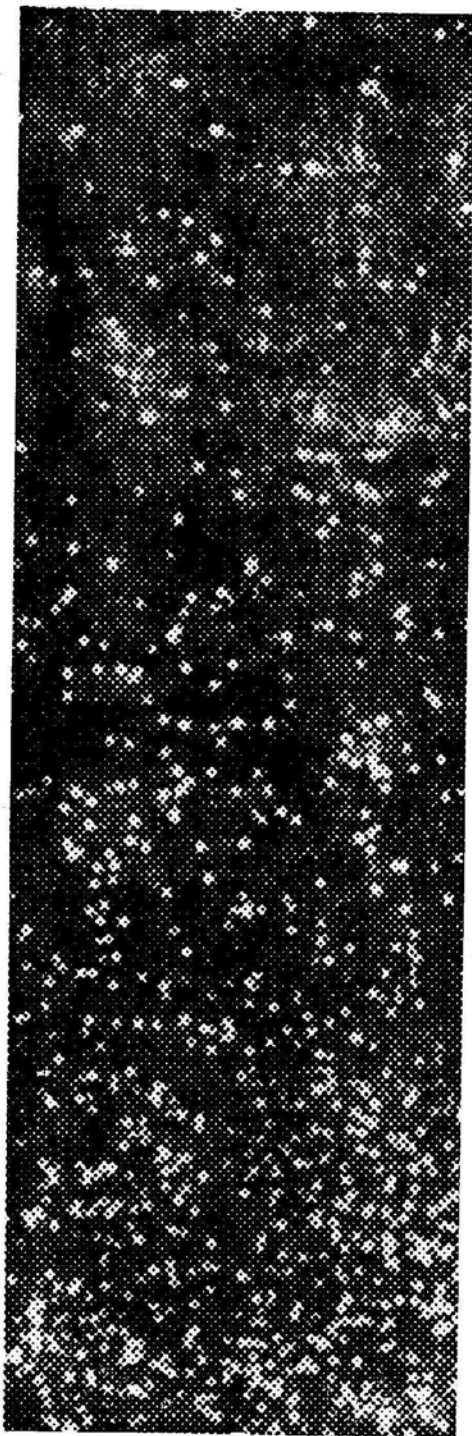


Рис. 8, 9, 10. Опыты Перрена по распределению по высоте коллоидных гранул

ее действительная масса, вычисленная из диаметра и плотности жидкости, — одна четырехсотмиллиардная грамма. Эта масса относится к массе молекулы водорода так же, как 86,4 км относится к 0,1 мм. На рис. 8 и 9, взятых из работ Перрена, показано распределение коллоидных гранул в зависимости от высоты. На рис. 8 видно распределение гранул гуммигута (0,6 мкм диаметром; четыре уровня через каждые 10 мкм); на рис. 9 — для гранул мастики (1 мкм диаметром, три уровня через каждые 12 мкм). На рис. 10 приведена диаграмма расположения предметов в опыте.

Величина N_A , полученная Перреном в результате этих экспериментов, оказалась на 12% больше приведенного выше значения $6 \cdot 10^{23}$, которое явилось средним результатом самых точных измерений, на какие только способна атомистика XX в. и которое точно, как считается, до 1%. Используя относительно крупные сферические гранулы (они были помечены снаружи для лучшего наблюдения за их вращением), Перрену даже удалось с помощью энштейновской математической теории процесса показать, что к их вращению применим закон равномерного распределения энергии.

Современное представление о молекуле

Таким образом, постепенно в течение века произошло коренное изменение первоначальных взглядов на молекулу, и она превратилась из мельчайшей частицы соединения (дальнейшее разделение которой приводит к распаду этого соединения на составляющие его элементы) в существующую длительное время свободно движущуюся частицу, обладающую кинетической энергией $3T/N_A$, где T — абсолютная температура, а N_A — число Авогадро. Это составляет $2,07 T \cdot 10^{-16}$ эрг или, используя новую единицу, о которой будет сказано позже, $1,3 T \cdot 10^{-4}$ эв (1 электронвольт = $1,59 \times 10^{-12}$ эрг). Для комнатной температуры в 15°C или 288°K получаем число, равное 0,038 эв. Правда, в химии до сих пор широко применяется первоначальное значение, но оно недостаточно определено, поскольку не существует четкой грани между химической и физической природой. С уверенностью можно сказать, что химическими по своей природе являются процессы диссоциации и полимеризации, как, например, в перекиси азота, которая при низкой температуре существует в виде бесцветных молекул N_2O_4 , а при температуре свыше 140°C — в виде молекул NO_2 настолько интенсивно оранжево-красного цвета, что в тонких слоях они кажутся черными. Однако результаты этих процессов, влияющие на плотность и окраску газов, в первую очередь физические по своему происхождению. С точки зрения химии изменения, происходящие в процессе соединения молекул подобного вида, необязательно имеют важное значение. Молекулярная теория имеет дело с равномер-

ным распределением энергии, а не материи (как в атомистической теории), но поскольку энергия является непрерывной функцией температуры, то ее «атома», подобного атому материи, не существует.

Электричество

Янтарь по-гречески — электрон. Утверждают, что уже Фалесу было известно о свойстве янтаря притягивать, если его натереть, легкие частицы. И тем не менее учение об электричестве и магнетизме является самой молодой из существующих наук, и ее зарождение принято относить к 1600 г., когда Вильям Гильберт написал книгу о магнитах и электрическом притяжении. XVII в. принес первую электростатическую машину Герике (1672 г.): при вращении серного шара вокруг своей оси создавалось трение, и в результате возникали слабые электрические искры. Изобретатель открыл, что тела, заряженные этими электрическими искрами, отталкивают друг друга. В следующем веке Грей, экспериментируя с металлической проволокой и шелковыми шнурами, впервые ввел понятия об изоляторах и электрических проводниках. Дюфе обнаружил два вида статического электричества, возникающего в результате трения стеклянных или смолистых веществ; теперь мы их соответственно называем положительным и отрицательным электричеством. Этот ученый является автором теории двух флюидов, созданной в противоположность теории одного потока Бенджамина Франклина (1706—1790). Теория Франклина подобна ныне утвердившемуся взгляду на теплоту как на единую сущность, и отсюда холод определяется как отсутствие теплоты. Но, к сожалению, истинной единой сущностью, чаще проявляющей себя в электрическом «флюиде», является то, что было названо отрицательным электричеством, а под положительным электричеством следует понимать отсутствие отрицательного.

Создание лейденской банки датируется 1746 г., а в 1752 г. был произведен знаменитый эксперимент с бумажным змеем, принесшим молнию на землю. Проводивший этот эксперимент Бенджамин Франклин чудом избежал смерти; жертвой молнии год спустя стал Рихман, повторивший этот же опыт. Кулон изобрел пружинные весы и с их помощью открыл законы электрического и магнитного притяжения, согласно которым эти притяжения уменьшаются пропорционально квадрату расстояния. Практически все важные открытия в области электричества были сделаны в XIX в. В 1780 г. Гальвани обнаружил, что отрезанные лапки лягушки являются чувствительным электроскопом, реагирующим на прохождение вблизи от них электрического заряда, и это привело к открытию контактного электричества, возникающего при контакте неодинаковых металлов. Работы Гальвани, в свою очередь, позволили Воль-

та в 1799 г. сконструировать прообраз электрической батареи, представляющей собой набор чередующихся цинковых и медных или серебряных пластин, между которыми помещались бумажные или кожаные прокладки, намоченные в соленой воде. Буквально через несколько месяцев Карлейль и Никольсон ознаменовали начало XIX в. открытием способа разложения воды на водород и кислород с помощью батареи Вольта.

Самое удивительное свойство батареи Вольта заключается в том, что, хотя энергию тока генерирует цинковая пластинка, растворяющаяся в кислотной среде, выделяемый при этом водород собирается на медной пластинке, так что образующаяся при данной реакции газовая пленка вызывает поляризацию и практически полное прекращение процесса, нарушая циркуляцию. В современной первичной батарее, ведущей свое начало от электролитической ванны Даниэля, прекращение реакции предотвращается путем погружения меди или другого положительно заряженного элемента в пористую керамическую ванну, содержащую деполяризующую жидкость, в качестве которой Даниэль использовал раствор медного купороса, а другие ученые, например Бунзен и Гров, — такой окисляющий реагент, как азотная кислота. При использовании в качестве окислителя растворимого бихромата пористый сосуд не нужен. Однако Дэви удалось в 1808 г. осуществить свое знаменитое разложение щелочных расплавов и получить в чистом виде ярко выраженные щелочные металлы — натрий и калий, которые воспламеняются и взрываются при соприкосновении с водой — именно с помощью быстро разряжающейся первоначальной батареи, что делает это историческое открытие Вольта еще более замечательным.

Важнейшими вехами на пути развития науки в XIX в., о которых необходимо здесь упомянуть, являются два открытия, сделанные Фарадеем (1791—1867). Это — установление природы электролиза и открытие явления электромагнитной индукции. Фарадей мысленно допустил, что электропроводность электролитов (жидкостей, которые проводят ток и одновременно разлагаются им) обусловлена движением ионов. Ионы представляют собой положительно и отрицательно заряженные молекулы, притягиваемые соответственно отрицательно и положительно заряженными электродами, где они теряют свой заряд, высвобождаясь затем в виде газов или осаждаясь на электродах в виде металлов. Несложные законы электролиза, выведенные Фарадеем, можно суммировать следующим образом: при прохождении одного и того же количества электрического тока подряд через несколько жидкостей выделяются разные количества продуктов разложения, пропорциональные их химическим эквивалентам. Таким образом, современная единица фарадей (F), равная 96 500 кулон ($2,9 \cdot 10^{14}$ абсолютных электростатических единиц), выражает количество электричества, переносимого 1 грамм-эквивалентом (1 г водорода, 8 г кислорода,



Рис. 11. Майкл Фарадей (1791—1867)

31,5 г меди в медных солях и т. д.). Однако к логически вытекающему из сказанного выше заключению о том, что электричество также состоит из атомов, наука пришла только в 1874 г., когда на это указал Джонстон Стони, а в 1881 г. эту же мысль весьма кстати высказал Гельмгольц, выступая на мемориале Фарадея в Лондонском химическом обществе. Тем не менее анализ некоторых работ Фарадея показывает, что он первым выдвинул идею о материальности тока. Ныне вполне очевидное отношение $F = N_A e$ (где e — «атомный заряд», или заряд, несомый одновалентным ионом) позволяет нам определить N_A через e . Именно с помощью этого метода, используя установленное Милликенем в нашем веке значение e , удалось опре-

делить число Авогадро N_A , о котором уже упоминалось выше.

Заслуживают также внимания точки зрения Дэви и Берцелиуса, изложенные ими соответственно в 1807 и 1812 гг. Как это ни удивительно, история сжалилась над высказыванием Дэви о том, что «сила электричества и сила химического средства идентичны», хотя современная интерпретация этой фразы могла бы удивить самого ее автора, жившего в далекую от совершенства эпоху развития химии. Дело в том, что мощные силы химического средства представляют собой всего-навсего ничтожный остаток от колоссальных первичных электрических сил, которые почти полностью равномерно сбалансированы во всех направлениях только в элементах нулевой группы. В то же время с более тщательно разработанной теорией Берцелиуса история обошлась жестоко, хотя на первых порах после своего появления она оказала значительное влияние на химию.

К сожалению, Берцелиус считал, что атомы содержат в себе разные количества двух видов электричества, что является причиной проявляемой ими полярности. Однако это прямо противоречит тому факту, что элементы электрически нейтральны в не меньшей степени, чем их соединения. Полярность атомов мы приписываем теперь их асимметричной структуре (за исключением элементов нулевой группы, которая создает, благодаря одинаковым положительным и отрицательным зарядам, остаточное локальное поле направленных электрических сил). Этим и объясняется то, что они проявляют химическое средство. Будучи сторонником взгляда Ла-

Лавуазье, что кислород является кислотообразующим компонентом, Берцелиус считал кислород наиболее электроотрицательным элементом, поэтому элементы, окислы которых являлись основными, он называл электропозитивными, а если их окислы являлись кислотными, то такие элементы он называл электроотрицательными. Его дуалистическая система предполагала, что химические соединения состоят из сочетания двух противоположно заряженных групп (или радикалов), а соли являются двойственными соединениями окислов металлов и неметаллов. Однако задолго до этого Дэви, Гей-Люссак и Тенар установили, что открытый Шееле хлор является элементом. Лавуазье, согласно своей теории кислот, рассматривал хлор как окисел хлористоводородной, или muriевой (соляной) кислоты, а саму кислоту назвал «оксимуриевой», в то время как обыкновенная соль и соляная кислота, к примеру, являются двойными соединениями отдельных атомов, ни одно из которых не содержит кислорода. Этот факт привел к признанию того, что водород является компонентом, формирующим кислоты, и что водород, содержащийся в кислоте, может быть замещен металлами с образованием при этом соли. Со временем теория замещения была распространена на многоосновные кислоты, содержащие несколько атомов водорода, в которых каждый атом замещается по очереди.

Теория электролитической диссоциации Аррениуса

Как уже говорилось выше, в теоретическом плане самым важным выводом из распространения газовых законов на жидкости и открытия метода установления молекулярных масс по осмотическому давлению явилось следующее: стало очевидным, что в сильных электролитах, таких, как минеральные кислоты и основания, а также в их солях (в твердом состоянии или растворе) ион Фарадея существует самостоятельно в виде отдельной молекулы. Открытие теории электролитической диссоциации Аррениуса, как она теперь называется, датируется 1883 г., и поначалу даже самым выдающимся физикам и химикам она казалась почти невероятной. Однако в наши дни в ее справедливости никто не сомневается: ныне считается, что отдельные ионы, как и элементы нулевой группы, не обладают способностью соединяться химически, и, таким образом, даже в твердом кристалле они существуют отдельно. В подобных случаях соединение, как, например, соединение положительного иона натрия и отрицательного иона хлора в обыкновенной соли, является чисто электрическим и происходит благодаря стремлению равного числа этих ионов к электрической нейтральности. Истинное же химическое сродство проявляется в стремлении атома хлора к приобретению отрицательного электрического заряда, называемого теперь электроном (или негatronом), и способствует заимствованию у атома натрия одного из его электронов, оставляя, та-

ким образом, этот атом положительно заряженным. Кислотный характер определяется положительным ионом водорода, H^+ , т. е. атомом водорода, потерявшим один электрон (именно H^+ ошибочно назвали протоном), а кислотность измеряется концентрацией ионов водорода. Подобным образом основность определяется отрицательным ионом гидроксила (OH^-). Чистая вода, являясь почти полностью неподдающимся диссоциации соединением иона H^+ и гидроксила OH^- , представляет собой великолепный изолятор.

Электромагнитная теория света

Второе открытие Фарадея — электромагнетизм — имело огромную теоретическую, а также более известную практическую ценность, дав возможность механически, при помощи динамомашин, генерировать электрический ток и преобразовывать энергию при помощи электрического двигателя. Теория света, который, согласно Юнгу (1733—1829), имеет волновую природу, благодаря работам Дж. Клерка Максвелла и других ученых превратилась в электромагнитную теорию света, не вызывавшую никаких сомнений вплоть до конца прошлого века.

Когда Малюс (1755—1812) обнаружил, что поляризация света (до него это явление считалось изолированным, свойственным только одному необычному минералу, состоящему из кристаллов с двойной рефракцией, — так называемому исландскому шпату) может быть получена в результате отражения (1805), и когда стало известно, что это обычное свойство света, более ранней теории Гюйгенса стало уже недостаточно. Однако и в этой теории не обошлось без постулирования «чрезвычайно упругого флюида» — светоносного эфира, передающего свет при помощи пульсирующего или волнообразного движения. Рефракция света объяснялась уменьшением скорости света в плотной среде. Экспериментальное подтверждение этого объяснения позднее рассматривалось как решительное испытание для волновой и корпускулярной теорий, увенчавшееся победой первой из них. Поначалу же считалось, что электромагнитные колебания имеют ту же природу, что и звуковые, выражающуюся в поочередном сжатии и разрежении молекул воздуха в направлении движения света. Для объяснения явления поляризации Юнг в 1817 г. выдвинул гипотезу, согласно которой световые колебания происходят в плоскости, расположенной под прямым углом к направлению движения света. Эта гипотеза позволяла рассматривать поляризацию как разложение разнонаправленных колебаний одной плоскости всего на два направления, находящиеся под прямым углом друг к другу и к направлению движения света.

Особенность открытых Фарадеем явлений электромагнетизма заключается в том, что они по своей сути трехмерны, причем каж-

дое из измерений взаимосвязано с двумя другими. Подвижный электрический заряд (электрический ток) во всех направлениях создает электрические и магнитные силы, расположенные под прямым углом друг к другу и к направлению движения. Согласно электромагнитной теории, свет и другие формы излучения исходят от своего источника в виде быстро сменяющих друг друга электромагнитных силовых полей, распространяясь сферическими волнами под прямым углом к направлению движения света со скоростью $3 \cdot 10^{10}$ см/сек, если не брать в расчет трение воздуха.

Для того чтобы наглядно представить природу света и других видов излучения, их вначале объясняли, как в случае тепла и электричества, наличием неких невесомых флюидов и флюидных потоков, что позволяло лучше понять их перемещение с места на место. Считалось, что светоносный эфир должен быть в высшей степени разреженным и упругим, поскольку волнообразное движение распространяется в нем с огромной скоростью. Для теплового (в отличие от излучаемого) потока объяснение с помощью флюидов перестало быть необходимым после того, как оно было общепризнано в качестве самостоятельного вида движения молекул вещества независимо от того, находятся ли они в свободном состоянии (например, в одноатомных молекулах), связанном (как в твердых веществах, где свободное перемещение невозможно из-за сцепления молекул друг с другом) или же в комбинации этих двух состояний (например, обычные газы или внутренние слои жидкости). Тем не менее электричество на протяжении всего XIX в. считалось флюидом, поскольку об атомистической или электронной природе флюида даже в конце столетия было весьма смутное представление. По-настоящему свободное перемещение электронов возможно только в безвоздушном пространстве, где отсутствует материя, и это объясняется тем обстоятельством, что между атомами электричества и атомами вещества, также содержащего электроны, действуют чрезвычайно мощные силы притяжения и отталкивания. Однако все формы излучения — радиоволны, излучаемое тепло, свет, рентгеновское и γ -излучение — считаются особым видом ограниченного движения, называемым *электромагнитным*. Различаются же они или частотой ν , под которой подразумевается число завершающихся колебаний в секунду, или длиной волны λ , т. е. расстоянием между гребнями двух волн. Таким образом, $1/\lambda$ представляет собой количество завершающихся колебаний на сантиметр, а λ равна c/ν , где c — скорость света, равная $3 \cdot 10^{10}$ см/сек.

Отсюда видно, что бесконечность расстояния, на которое излучение может распространяться от своего источника (как, например, электрон при вынужденном движении), настоятельно требует наличия в вакууме колебаний. В наши дни светоносный эфир насмешливо называют существительным от глагола «колебаться», и корпускулярная теория Ньютона ныне обрела новую форму: свет прерывист и состоит из фотонов. Тем не менее установлено, что

четкое разграничение между двумя этими теориями неприменимо в целом к атомистике, где частица отождествляется с волной и наоборот. В этом заключается основная дилемма современной физики, и именно это обстоятельство способствовало возрождению в науке метафизических сомнений, которые по своей сути мало чем отличаются от господствовавшей в Древней Греции философской школы, считавшей невозможным познание истинной природы вещей, поскольку мы можем судить о них только через наше чувственное восприятие.

Подобные вопросы в науке разрешаются с помощью фактов, и поэтому в наше время было бы софистикой открыто и настойчиво утверждать, что внешний мир, лежащий за пределами чувственного восприятия, нам недоступен. Это заблуждение легче преодолеть, если вспомнить, что светоносный эфир, как до него флогистон, теплород или электрические флюиды, предшествовал признанию энергии сущностью, которую нельзя сотворить или уничтожить и которая обладает массой. Помня о том, как постепенно постулирование теплородного и электрического флюидов перестало быть необходимым, мы логически придем к очень простому выводу, а именно, что при передаче излучения колебания вызывает электромагнитная энергия. Другими словами, признание энергии, и в частности того факта, что она обладает масс-эквивалентом, освобождает нас от необходимости постулирования некоего универсального эфирного посредника, отбрасывая в сторону метафизику и ныне существующие трудности, заключающиеся в том, как примириться с двойственностью излучения, которое существует и как волна, и как частица.

Спектральный анализ

Успехи ученых прошлого века в области науки о свете, по-видимому, представляют собой самые замечательные экспериментальные открытия, во-первых, потому, что они казались практически недостижимыми, и, во-вторых, потому что они значительно содействовали развитию физики. Спектральный анализ (как его теперь называют) позволил при помощи призмы разложить свет на составляющие его цвета — согласно частоте и длине волны этих цветов. Спектральный анализ позволяет также исследовать составные части вещества, излучающего свет. При этом абсолютно безразлично, исходит ли свет от вещества на лабораторном столе или же от далекой звезды, где он зародился еще до нашей эры и только сейчас, двигаясь со скоростью 300 000 км/сек, достиг Земли.

В 1802 г. Волластон (1766—1828) впервые заметил, что разложенные призмой спектры солнечного света и пламени свечи или электрической искры значительно отличаются друг от друга. Од-

нако более основательно это явление было исследовано несколькими годами позже баварским оптиком Фраунгофером. Внимание Фраунгофера привлек тот факт, что темные линии поглощения (названные впоследствии его именем) в солнечном спектре отличаются от линий звездного спектра, что ясно указывало на различие в излучаемом этими телами свете. В 1827 г. Гершель пришел к выводу о том, что специфические цвета, придаваемые огню (спектру пламени) многими солями, в частности солями щелочных и щелочноземельных металлов, позволяют просто и надежно устанавливать наличие этих солей даже в самых незначительных количествах. Так, одним из наиболее распространенных примеров является определение натрия по желтому цвету, который излучает соль, помещенная над огнем. Когда в 1860 г. Бунзен и Кирхгоф впервые использовали этот метод для обнаружения новых элементов — рубидия и цезия; им пришлось выпарить 40 т воды из Дюркхаймского источника и переработать 3 ц петалита для того, чтобы получить необходимое для опытов количество этих новых элементов.

«Лучевая материя»

К концу прошлого века ученые в основном пришли к выводу о том, что для молекул характерными являются полосатые спектры, представляющие собой не резко очерченные линии, а широкие полосы света, а для атомов — линейчатые спектры. Однако по-прежнему считалось, что полностью отличающиеся от других линейчатые спектры нагревания (как, например, в огне или вольтовой дуге) и электрической искры независимо от того, использовалась или нет лейденская банка или другой конденсатор, объясняются истинной трансмутацией, или диссоциацией химических элементов; такой точки зрения придерживался, например, Норман Локьер. В наши дни известно, что причина этого отличия заключается в том, что на разных стадиях нагрева вещества происходит различная ионизация атомов, которая и обуславливает процесс испускания света.

В конце прошлого века созрели условия для того, чтобы сделать большой шаг в области познания природы электричества. Одним из первых практических достижений электромагнетизма, таким же важным для науки, как изобретение динамомашин или двигателя для техники, явилось создание в 50-х гг. XIX в. Румкорфом индукционной катушки. Изобретение Румкорфа позволило генерировать электричество высокого напряжения в гораздо больших количествах, чем с помощью электростатических машин. Развитие спектроскопии привело к тому, что ее стали широко использовать для получения как обычных, так и искровых спектров элементов. Для исследования спектров газов применяли трубу Гейслера, в которой при низком давлении электрический ток за-

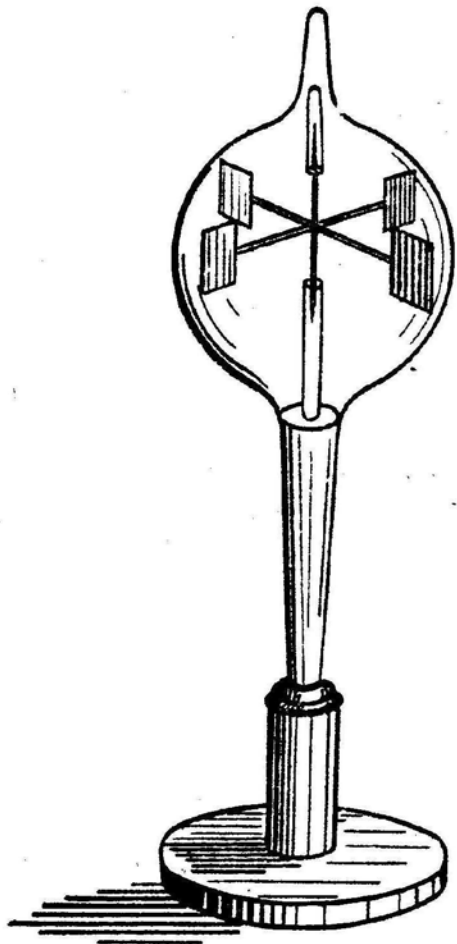


Рис. 12. Радиометр Крукса

ставлял светиться газы. Это, в свою очередь, дало возможность (с помощью насосов Гейслера и Шпренгеля, а также других типов ртутного насоса, создающих практически полный вакуум) достичь высокого разрежения.

Экспериментируя с ртутными насосами, сэр Вильям Крукс первым изобрел радиометр. Этот прибор (рис. 12) представляет собой вертушку, лопасти которой с одной стороны светлые, а с другой — темные; попадая в область света, вертушка быстро вращается. Поначалу считалось, что лопасти приводятся в движение давлением света, однако в наши дни установлено, что вращение происходит благодаря тепловому эффекту, оказываемому на лопасти оставшимся в сосуде газом. Подлинное (хотя и малое) давление света было открыто лишь в первом десятилетии нашего века русским ученым П. Н. Лебедевым (1866—1912). Однако, исследуя явление электрического разряда в приборе с высоким вакуумом,

В. Крукс установил, что в таком аппарате разряд протекает иначе, чем в обычной вакуумной трубе, и представляет, по его выражению, поток «лучевой материи», испускаемой отрицательно заряженным электродом — катодом (теперь мы называем этот поток катодными лучами). Катодные лучи обладают удивительными качествами: они легко отклоняются от своего прямого пути под воздействием магнита, а на стекле и различных окислах оставляют светящийся фосфорический след. Обычно они движутся перпендикулярно к поверхности катода и могут быть сфокусированы вогнутым катодом, причем если в точке фокуса поместить платиновую пластинку («антикатод»), то она может накалиться и расплавиться.

На рис. 13 и 14 показана принципиальная разница между электрическими разрядами в газовой среде при низкой и высокой степенях разреженности. На обеих иллюстрациях N — отрицательный электрод, а P и P' — два положительных электрода. При обычном вакууме разряд происходит в виде полос света (см. рис. 13), направленных от отрицательного электрода к положительному. Но если из колбы удалить практически весь газ, то разряд примет форму катодных лучей, летящих под прямым уг-

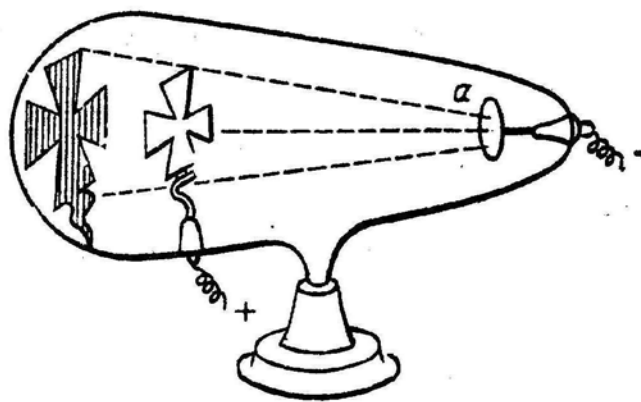
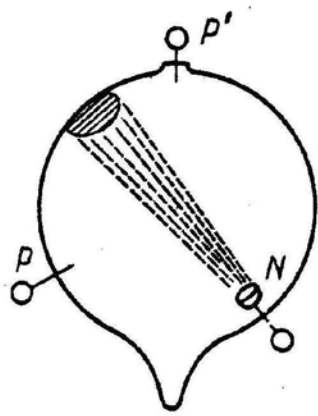
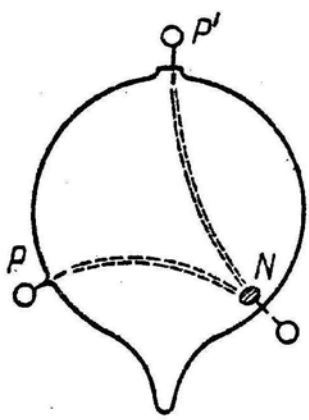


Рис. 13. Электрический разряд в газовой среде при низкой степени разрежения

Рис. 14. Электрический разряд при высоком вакууме

Рис. 15. Трубка Крукса с мальтийским крестом

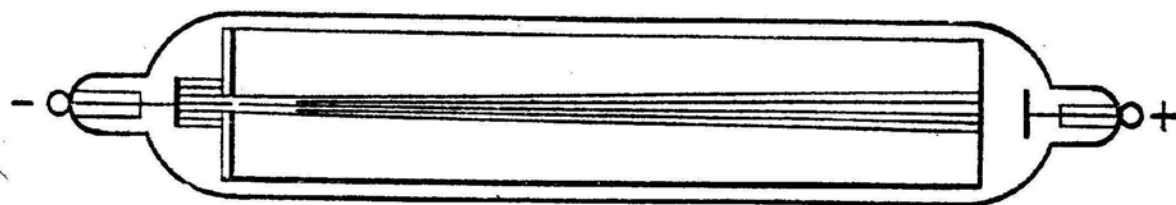


Рис. 16. Отклонение катодных лучей под действием магнитного поля

лом к поверхности отрицательного электрода, независимо от положения положительных электродов (см. рис. 14). На рис. 15, где изображена трубка В. Крукса с мальтийским крестом, видна увеличенная тень креста, отбрасываемая на флуоресцентном конце трубки катодными лучами, исходящими из точки *a*. Крест поддерживается стержнем, но если его убрать с пути катодных лучей, то можно увидеть его очертание на участке стекла, который ранее находился в тени и поэтому теперь стал более прозрачным, чем остальное стекло. На рис. 16 показано отклонение катодных лучей (отражающихся от экрана из виллемита) под действием магнита, расположенного перпендикулярно к плоскости бумаги. Отклонение, изображенное на нижней схеме, может быть вызвано южным по-

люсом магнита (если он расположен позади трубки) или северным (если его поместить перед трубкой), что свидетельствует о том, что лучи несут отрицательный заряд.

Подобные опыты проводились многими исследователями, в том числе и немецким ученым Ленардом, который установил, что катодные лучи могут проникать через очень тонкое окошко за пределы вакуумной трубки. Ленард первым исследовал их вне прибора, рассматривая их способность проникать в различные вещества, а также другие свойства.

Таким образом, в конце прошлого века были сделаны три великих открытия. Однако их было бы более удобно отнести к достижениям XX в., речь о которых пойдет в последующих главах.

Глава четвертая. РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, РАДИОАКТИВНОСТЬ И ЭЛЕКТРОН

Можно сказать, что в определенном смысле история атомной энергии, если она вообще имеет начало, — древнее, чем мир, так же как мы говорим, что мир древнее человека. Ведь, согласно современным взглядам на атомную энергию, полностью вытекающим из ее истории, описываемой в данной работе, никакой другой из известных источников энергии не способен поддержать сияние Солнца и звезд в тот мельчайший отрезок космического времени, в течение которого существует мир, а возможно, и живые существа в какой-либо форме. Кроме того, можно сказать, что людям — по необходимости — всегда приходилось иметь дело с энергией, хотя прошло всего лишь около века с момента признания ее как таковой, т. е. единой сущностью, скрывающейся за всеми ее многообразными проявлениями. Если говорить в общих чертах о вероятных последствиях, которые можно ожидать от высвобождения атомной энергии, то в этом смысле наши дни находятся в таком же отношении к будущему, как эпоха, предшествовавшая открытию пара, относится к нашему времени. И однако никто пока еще не может даже приблизительно представить себе масштабы грядущих перемен или определить пределы того, что сейчас становится физически возможным.

Автору всегда казалось странным, насколько мало, по сравнению, например, с теорией эволюции, обращалось внимания на социальное значение столь грандиозной концепции, как концепция энергии, которая охватывает все без исключения формы жизни в противовес всеобщему и неизменяемому состоянию смерти. Эта концепция возникла непосредственно после проведения графом Румфордом уже упоминавшихся нами опытов по нагреванию воды до кипения с помощью энергии, получаемой при сверлении

стволов пушек механизмом, который приводился в движение лошадьми. Таким образом, человеческую энергию, использовавшуюся с первобытных времен для разжигания огня, Румфорд отождествил с лошадиной силой. С истинно ньютоновским размахом этот опыт Румфорда устанавливает правильное взаимоотношение внешнего мира не только с трудом, но и с жизнью.

Видимо, ученому миру предстоит еще окончательно приспособиться к переходу от труда животного к топливным двигателям. Если бы вдруг подтвердились сообщения о том, что в ожидании грядущего социального рая предпочтение отдается электрическим плитам, радиаторам и тому подобному в ущерб электростанциям и заводам, то окажется, что питающему древу цивилизации живительному соку, столь внезапно унаследованному человечеством в результате работ таких людей, как граф Румфорд, еще предстоит проделать немалый путь, прежде чем он достигнет вершины. И поэтому нетрудно в этой ситуации понять тех, кто не испытывает особого энтузиазма, видя, в чьи руки попал этот предназначенный для всего человечества дар научной мысли, увеличивающий в миллионы раз физические возможности людей. Точно так же нельзя быть спокойным, осознавая, что владеющие ныне этим даром не остановятся перед тем, чтобы взорвать мир, используя для этого любой сумасшедший предлог. Так или иначе, на доброе дело или во зло, а жребий брошен...

Обращаясь непосредственно к атомной энергии в том смысле, как мы понимаем ее сейчас, следует отметить, что даже само ее существование, не говоря уже о ее масштабах, не подозревалось и тем более не признавалось вплоть до начала нынешнего столетия. И действительно, в те времена вполне резонно выглядело предположение, согласно которому такая неизменяющаяся и неизменяемая вещь, как атом, внутренне полностью мертва, хотя внешне и проявляет достаточно признаков жизни. Тем не менее первое убедительное доказательство наличия на Земле атомной энергии (в отличие от общих признаний факта ее возможного существования) было сделано еще в прошлом веке. В 1895, 1896 и 1897 гг. подряд были сделаны три открытия в одной и той же, как поначалу казалось, области. Сначала Конрад Рентген обнаружил X-лучи (рентгеновское излучение), затем Анри Беккерель открыл явление радиоактивности, и, наконец, сэр Дж. Дж. Томсон пришел к выводу о том, что катодные лучи представляют собой свободный поток отрицательно заряженных электронов.

Рентгеновское излучение и электрон

Раньше других науке стала известна радиация, абсолютно индифферентная к оптическому различию между непрозрачностью и прозрачностью. Этому, безусловно, предшествовало открытие Ле-

народом свойства катодных лучей проходить сквозь тонкую пластинку золота; Ленард также обнаружил, что катодные лучи можно исследовать и за пределами колбы, если в ней сделать достаточно тонкое окошко. И хотя катодные лучи обладают очень слабой проникающей способностью, они, подобно рентгеновскому излучению, поглощаются веществом примерно пропорционально его плотности и независимо от его прозрачности. Эти катодные лучи генерируют в вакуумной трубке более эффективное рентгеновское излучение, причем наибольшая концентрация его достигается тогда, когда оно наталкивается на помещенную на его пути плотную металлическую преграду — антикатод. На рис. 17 изображена рентгеновская трубка сэра Герберта Джексона, в которой вогнутый катод фокусирует катодные лучи на антикатоде, сделанном из плотного металла, что позволяет определить происхождение рентгеновского излучения. Удивительная способность этого излучения проникать с одинаковой легкостью в непрозрачные и прозрачные вещества и выявлять, на основании разной их плотности, что находится внутри этих веществ, теперь хорошо известна и не нуждается в подробном описании. Сейчас мы знаем, что рентгеновское излучение является видом электромагнитного излучения, длина волны которого составляет всего около 0,001 длины волны видимого света. Открытие 1897 г. показало, что генерирующие их катодные лучи являются светящимися «атомами» отрицательного электричества. Их назвали *отрицательными электронами* и определили их скорость равной 0,1 скорости света. Как уже говорилось, атомистический характер электричества в не меньшей степени, чем вещества, является естественным путем объяснения простых законов электролиза Фарадея. Все фарадеевские «ионы» несут либо одинаковые заряды — положительные или отрицательные — либо просто целочисленные количества одинаковых зарядов. Метод, с помощью которого Томсон идентифицировал свободный электрон, был основан на одновременном отклонении траектории катодного луча в магнитном и электрическом полях таким образом, что эти два эффекта уравнивались. Таким образом удалось непосредственно вычислить скорость электрона, а также отношение заряда к массе e/m , которое, как было установлено, в 1845 раз больше, чем для одновалентного иона водорода при электролизе. Прибор, который использовал Томсон, графически изображен на рис. 18. Пластина D , заряженная отрицательно по отношению к пластинке E , отталкивает поток катодных лучей и вызывает перемещение светящейся точки в конце трубки из положения P в положение P' . Затем, чтобы привести точку в ее первоначальное неотклоненное положение, используется магнит. В таком случае скорость катодного потока представляет собой соотношение сил электрического и магнитного полей, выраженных в единицах СГС. Зная это соотношение, можно вычислить отношение заряда к массе e/m по двум отдельным отклонениям. Многие другие

опыты, в частности опыты Джона Таунсенда, о которых речь пойдет позже, продемонстрировали, что заряд электрона равен заряду одновалентного иона, поэтому масса электрона составляет всего $1/1845$ массы атома водорода или же $9 \cdot 10^{-28}$ г — наилегчайшая частица, известная науке. Электрон несет отрицательный заряд, равный, как принято считать, $4,8 \cdot 10^{-10}$ абсолютных электростатических единиц. Для этого количества электричества (положительного или отрицательного) сейчас часто употребляется термин «атом заряда»*.



Рис. 17. Рентгеновская трубка Г. Джексона

Данный метод, первоначально умело примененный Дж. Дж. Томсоном и его ассистентом Ф. Астоном, был впоследствии значительно усовершенствован и в наши дни является наиболее точным для определения не только химических атомных масс, но и масс химических атомов, что не одно и то же; в этом мы убедимся позднее, когда речь пойдет об открытии изотопов. Пока же достаточно объяснить, что слово *изотоп* (обозначающее «одно и то же место») было предложено автором в 1913 г. применительно к элементам, имеющим одинаковые химические свойства, но атомы которых незначительно отличаются друг от друга по массе.

Радиоактивность

Думается, что химию нельзя безоговорочно назвать «французской наукой, основанной Лавуазье» (именно так выразился

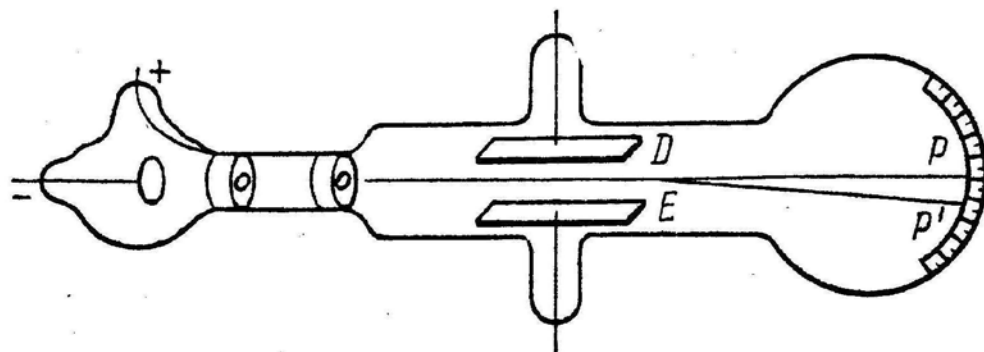


Рис. 18. Катодная трубка Дж. Дж. Томсона для измерения отношения заряда к массе электрона (e/m)

* Широкого распространения этот термин не получил. — Прим. ред.



Рис. 19. Первая урановая радиография, полученная Беккерелем

ших солей урана. Он обнаружил, что излучение этих солей подобно рентгеновскому и способно засвечивать фотографическую пластинку, помещенную за тонким металлическим экраном. Более того, к 1899 г. ему и другим физикам удалось установить идентичность этих «беккерелевых» лучей с катодными лучами Крукса и Ленарда, которые, как незадолго до этого доказал Томсон, являются электронами, с той только разницей, что некоторые из них движутся с гораздо большей скоростью, достигающей в начале пути $\frac{1}{3}$ скорости света. Ныне известно, что скорость некоторых из них не уступает скорости света.

Однако Беккерель почти сразу обнаружил, что своим происхождением эти лучи вовсе не обязаны флюоресценции, поскольку в темноте действие протекало так же, как и при солнечном свете. Именно поэтому его исследование можно считать величайшим открытием всех времен. На рис. 19 воспроизведена подлинная урановая радиография, полученная Беккерелем. Для ее получения фотографическая пластинка в светонепроницаемой оболочке в течение нескольких дней подвергалась воздействию излучения, исходящего от микроскопического следа окиси урана через алюминиевый медальон. Более тонкие части медальона защищали фотопластинку в меньшей степени, чем более толстые, и поэтому голова фигуры проявилась на радиографии. То, чего Круксу, Ленарду и Рентгену удавалось добиться только с помощью самых последних достижений в области электричества высокого напряжения и техники высокого вакуума, элемент уран совершал сам по себе, действуя к тому же намного мощнее, о чем свидетельствует гораздо более высокая скорость излучения. Конечно, вся важность этого откры-

один из соотечественников ученого во вступительном слове к истории этого предмета). Что же касается радиоактивности, то ее без сомнения можно считать наукой французского происхождения, основанной Беккерелем. Это открытие было сделано в 1896 г., в период между открытием рентгеновского излучения и электрона, однако именно оно проложило путь в новый мир. Поначалу оно вызвало не более чем любопытство и, несомненно, на более ранней стадии развития науки долго бы оставалось в таком качестве. Работая в области поиска рентгеновского излучения при флюоресценции и флюоресценции (предмет исследования его отца и деда), Беккерель, к счастью, имел возможность использовать некоторые из флюоресцирующих

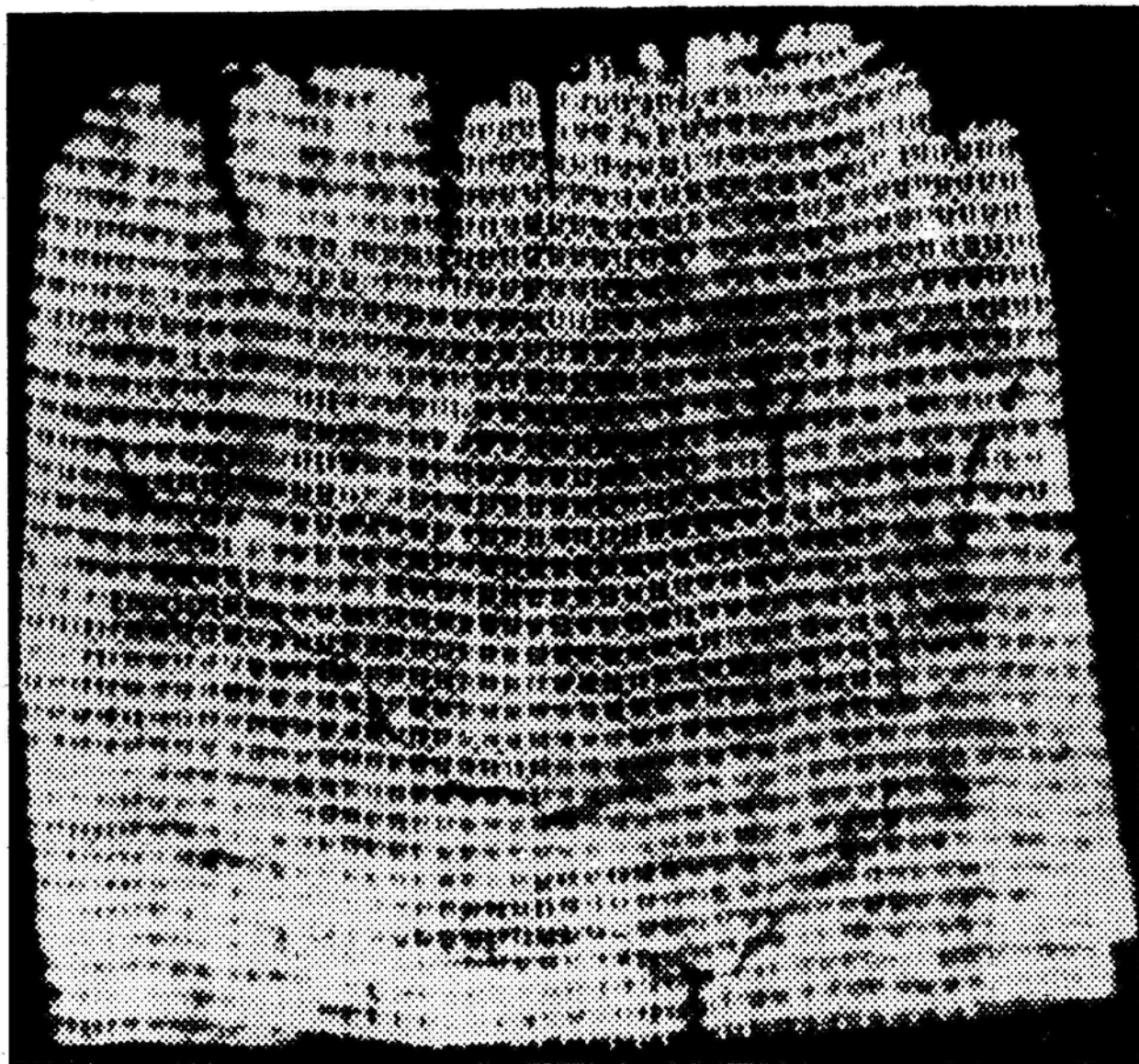


Рис. 20. Фотографический отпечаток газокалильной сетки Вельсбаха, сделанный в излучении, испускаемом самой сеткой

тия была оценена не сразу. Одна из причин заключается в том, что получаемый эффект крайне незначителен, и, для того чтобы получить хотя бы самое слабое изображение, фотопленку необходимо подвергнуть действию излучения в течение длительного времени, хотя вскоре положение изменилось. Однако еще в начале нашего века Кельвин, например, придерживался другой точки зрения, считая, что радиоактивные вещества могут являться преобразователями некоего ранее неизвестного вида внешней энергии, а не самостоятельными источниками энергии. Как известно, новый этап исследований был открыт работами супругов Кюри, но начат он был Марией Кюри еще до замужества*, когда она, польская студентка Склодовская, изучала химию в Сорбонне.

* Неточность Содди: М. Кюри принялась за изучение радиоактивности после замужества. — *Прим. ред.*

М. Кюри начала свои исследования с терпеливого изучения максимально возможного числа остальных элементов (80 или более), с тем чтобы определить, не являются ли некоторые из них, подобно урану, радиоактивными. Она обнаружила, что один из них, а именно торий, обладает такой же слабой радиоактивностью, как и уран. Одновременно с нею это важное открытие сделал и немецкий исследователь Г. Шмидт. Знаменательно то, что периодическая система химических элементов, составленная на основе их атомных масс, заканчивается ураном, торий же предшествовал ему (в то время между этими двумя элементами оставалась одна свободная клетка). Таким образом, уран и торий обладали самыми тяжелыми из известных тогда атомов. Радиоактивные свойства тория проиллюстрированы на рис. 20, на котором изображен отпечаток газокалильной сетки Вельсбаха, полученный в результате действия лучей, испускаемых торием, входящим в состав сетки. После того как сетку изготовили и спрессовали, она была прокалена, помещена на светочувствительную сторону фотографической пластинки, покрытую не пропускающим свет листом алюминия, и оставлена на несколько недель в темноте. Данная иллюстрация является фотографией негатива, полученного таким образом, и показывает, как торий дал изображение сетки при помощи испускаемых им лучей. Однако отправным моментом для последовавших за этим удивительных открытий явилось установление того, что урановая смолка, как и все другие природные минералы, содержащие уран, в несколько раз радиоактивнее самого урана. Именно это наблюдение в дальнейшем и позволило супругам Кюри открыть новые, исключительно радиоактивные элементы — полоний, радий и актиний, причем последний из них был открыт совместно с А. Дебьерном.

Новые радиоактивные элементы

Первое сообщение об открытии радия было сделано в 1898 г. Барий, выделенный из урановой смолки путем обычного химического анализа, обладал относительно сильной радиоактивностью, а при выделении хлорида бария из водного раствора в кристаллическом виде радиоактивность покидала материнский раствор и концентрировалась в кристаллах. К концу того же года было обнаружено, что образец, переданный Э. Демарсе для спектроскопического анализа, дает неизвестную ранее полосу в ультрафиолетовой области спектра, что подтверждало присутствие нового элемента. А далее, для того чтобы полностью отделить радий от бария, требовалась только систематическая фракционированная кристаллизация хлорида бария, сначала из воды, а затем, по мере сокращения количества вещества, из слабого раствора соляной кислоты, в которой хлорид растворяется в меньшей степени. Позднее

Гизель установил, что этот процесс протекает быстрее не в хлориде, а в бромиде. Так удалось получить мельчайшие дозы чистого хлорида радия. По мере фракционирования появлялся совершенно новый спектр, состоявший из десятка и более линий значительной интенсивности, в то время как спектр бария постепенно исчезал, сохраняя только след от самой сильной своей линии.

Что касается двух других новых радиоактивных элементов, то полоний был открыт раньше радия и назван в честь родины М. Кюри. Он концентрируется в процессе химического анализа с висмутом. Впоследствии было установлено, что его радиоактивность не носит постоянного характера, а исчезает полностью в течение нескольких лет. Актиний концентрируется с редкоземельными элементами, содержащимися в минералах. Согласно последним данным, его полный распад характеризуется периодом от одного до двух веков. Как полоний, так и актиний содержатся в минералах в неизмеримо малых количествах, и, хотя они могут бесконечно возобновляться за счет сопровождающих элементов, их невозможно, подобно радю, выделить в чистом виде. Особенность радиоактивности полония заключается в том, что она состоит всего лишь из одного вида слабопроникающего излучения, которое мы теперь называем α -частицами и о котором будет подробно рассказано позднее.

Появление спектроскопа почти сразу же привело к открытию нескольких новых элементов, содержащихся в крайне незначительных дозах в природных ископаемых, поскольку спектр был той меткой, которая позволяла в ходе химического разделения следить за процессом концентрирования данного элемента. То же самое произошло и с новыми радиоактивными элементами. Следует отметить тот факт, что, используя радиоактивность в качестве опознавательной метки, М. Кюри практически полностью определила химические свойства радия и его место в периодической системе (как тяжелого аналога бария) задолго до выделения этого элемента в количестве, достаточном даже для демонстрации его характерного спектра, не говоря уже о получении поддающегося взвешиванию количества. А спектры полония и актиния так до сих пор и не удалось получить*. В наши дни радиоактивные разновидности, или изотопы, всех известных элементов можно получить искусственным путем примерно в таких же неизмеримо малых количествах. Это привело к появлению подобного метода, заключающегося в использовании радиоактивных нуклидов в качестве меченых атомов, т. е. предназначенных для наблюдения за поведением обычных элементов, с которыми они химически идентичны. Этот метод все больше входит в моду в таких далеких от физики областях, как биология, где он используется для наблюдения за обменом веществ в живом организме.

* Оптические спектры этих элементов измерены в 50-х гг. — Прим. ред.

После того как наконец удалось выделить соли радия в чистом виде, было установлено, что они в миллионы раз радиоактивнее урана (при одинаковом массовом соотношении) и дают сильный флюоресцентный, фотографический и ионизирующий эффекты. С помощью чистых препаратов было установлено, что атомная масса радия равна 226. Эта работа потребовала, однако, крупномасштабных заводских операций с использованием нескольких тонн урановой смолки и, естественно, заняла много времени, поскольку содержание радия в минералах относится к содержанию в них урана как 3:1 000 000. Выделение энергии было калориметрически измерено только в 1903 г., и по тогдашним подсчетам было принято за 100 или более калорий на 1 г вещества в 1 ч (позднее было получено точное значение — 135 кал). Таким образом, менее чем за два дня радий спонтанно выделяет энергии больше, чем получается при самых активных из всех известных химических реакциях — сгорании и взрыве (при одинаковом массовом соотношении). Как мы теперь знаем, с течением времени норма выделения энергии будет медленно сокращаться, но даже в том случае, если она останется на первоначальном уровне, этот процесс продлится 2300 лет. Общий же выход энергии в миллион раз превышает выход энергии равного по массе горючего или взрывчатого вещества. На рис. 21 изображено «радиевое письмо». Это позитивное изображение с негатива фотографической пластинки, вложенной в светонепроницаемый конверт, по которой, как карандашом, писали трубочкой, содержащей несколько миллиграммов препарата радия. Результат, который мы видим, был достигнут в основном благодаря β -излучению.

Однако, какое бы эпохальное значение ни имело открытие радия, основной вклад М. Кюри в развитие науки заключается, вероятно, не в этом. Наиболее важен тот основополагающий принцип ее исследований, к которому она пришла еще на ранней стадии своей работы и от которого не отступала даже перед лицом всех очевидных трудностей. Суть этого принципа состояла в том, что радиоактивность, как и спектр, является свойством атома. Но радиоактивность присуща только атому и не зависит от его химического соединения с другими атомами при образовании молекул; она также абсолютно не была подвержена влиянию со стороны каких-либо известных в то время факторов, независимо от их количества или качества. Можно сказать, что между радиоактивностью и астрономией фактически существует некоторое сходство, заключающееся в том, что исследователь выступает или, вернее, выступает в роли простого наблюдателя, хотя вначале так не казалось. Однако, чем больше это явление изучалось, тем яснее становилось, что радиоактивность непостоянна, как ветер.



Рис. 21. «Радиовое письмо»

Ионизация газов

Теперь нам придется обратиться к ранним работам Эрнеста Резерфорда, который ко времени, описываемому в данном разделе, т. е. к 1895 г., только что закончил Кентербери-колледж в новозеландском городе Крайстчерче и стажировался у Дж. Дж. Томсона в Кембридже. Одно из их исследований имело целью установить электрический эффект, вызываемый рентгеновским излучением и излучением радиоактивных веществ, а именно выяснить их способность ионизировать газы. Эти эффекты проиллюстрированы на рис. 22 и 23. На рис. 22 показан электроскоп сэра Джеймса Маккензи Дэвидсона, представляющий собой шелковую кисточку, которая заряжается путем поглаживания основания теплым сухим кисетом. Электроскоп моментально разряжается (см. рис. 23), как только воздух ионизируется рентгеновским излучением или находящимся где-нибудь по соседству радием. Последовавший за этим быстрый прогресс во многом произошел благодаря созданию Томсоном и Резерфордом теории этого процесса (1897—1899), которую стало возможным применять для точного измерения интенсивности излучения, а следовательно, и радиоактивности. Само же

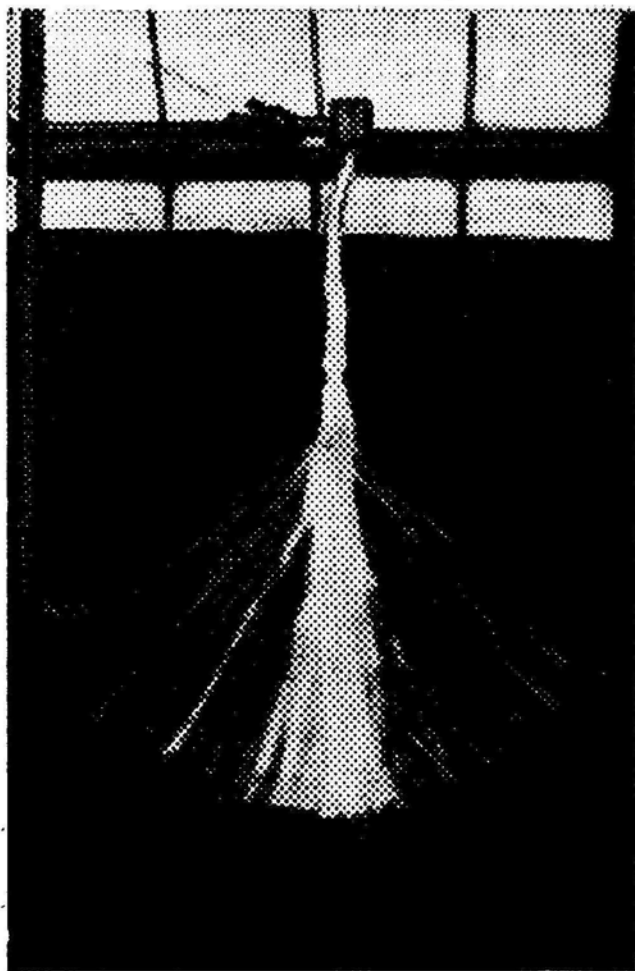


Рис. 22. Электроскоп в виде шелковой кисточки в заряженном состоянии

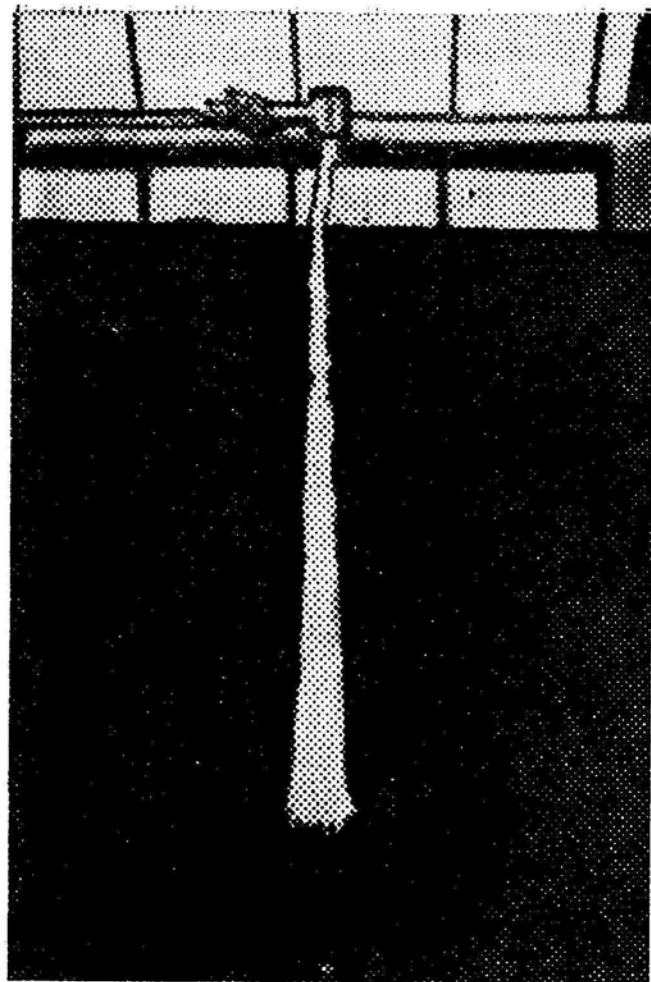


Рис. 23. Электроскоп, разряженный с помощью капсулы с радием

явление ионизации было открыто еще Беккерелем почти одновременно с открытием фотографического действия лучей, хотя, прежде чем эта теория была понята, ему пришлось в течение двух лет провести большой объем исследований.

Воздух, например, обычно является изолятором, но, если на него воздействовать этими новыми лучами, он временно становится проводником (хотя и до определенных пределов). Томсон и Резерфорд показали, что этот эффект очень похож на процесс электролиза в жидкости, на основании которого Фарадей назвал ионами положительно и отрицательно заряженные молекулы. Разница заключается в том, что в газах эти ионы образуются под воздействием излучения, а в жидкостях, проводящих электрический ток, они уже существуют в готовом виде. При ионизации газов ионы образуются путем поглощения выделяющейся при ионизации энергии, но, как только воздействие на них прекращается, они рекомбинируют и исчезают. В связи с этим процесс ионизации не подчиняется закону Ома, который применим к металлическим проводникам и, в

измененном виде, к электролизу жидкостей. Вначале, как и по закону Ома, ток увеличивается по мере увеличения напряжения, однако затем увеличение замедляется, и, наконец, ток достигает своего максимального значения (так называемый ток насыщения). Это происходит потому, что число ионов ограничено и для тока насыщения вполне достаточно существующего напряжения, чтобы заставить ионы двигаться к электродам со скоростью, при которой потери на рекомбинацию в расчет можно не принимать.

Альфа-, бета- и гамма-излучение

Теория ионизации явилась сама по себе значительным продвижением науки вперед, но гораздо важнее ее бесценное значение для практики, поскольку она позволила дополнить фотографический метод чрезвычайно точными электрическими методами обнаружения и измерения этих новых видов излучения. Первый результат применения электрического метода обнаружения и измерения, не получивший поначалу должного признания, со временем был оценен во всем его величии. Резерфорд доказал, что, помимо проникающего излучения, проходящего через тонкую металлическую пластинку, уран испускает излучение, обладающее относительно слабой проникающей способностью, которое, однако, играет намного более важную роль в процессе ионизации. Это излучение он назвал α -излучением, чтобы отличить его от открытого им же β -излучения, которое, как уже упоминалось, является излучаемыми электронами, подобными катодным лучам; впоследствии было доказано, что от них почти полностью зависит производимый ураном фотографический эффект. К тому же в руках Резерфорда α -излучение превратилось в ключ, с помощью которого была впервые высвобождена атомная энергия, хотя и в пределах всего лишь одного атома (большего не удавалось достичь еще в течение долгого времени после смерти ученого). Поистине никто другой не обладал подобным гением экспериментатора, чтобы сделать такое открытие.

Однако, прежде чем перейти к дальнейшему рассмотрению свойств этого излучения, для полноты представления необходимо отметить третий вид излучения — γ -излучение. Оно было открыто в 1900 г. Вийяром после того, как появились активные препараты радия, а впоследствии было обнаружено, что его также испускают уран, торий и большинство радиоактивных элементов, открытых позднее. Излучение отличала большая проникающая способность (в те времена казавшаяся просто поразительной), однако оно не отклонялось под воздействием магнитного поля. Для того чтобы снизить интенсивность γ -излучения радия наполовину, требуется свинцовая пластинка толщиной в 1,25 см, и все же его легко можно обнаружить на расстоянии более 30 см. Однако эту необычайную особенность затмило трудно уловимое излучение, при-

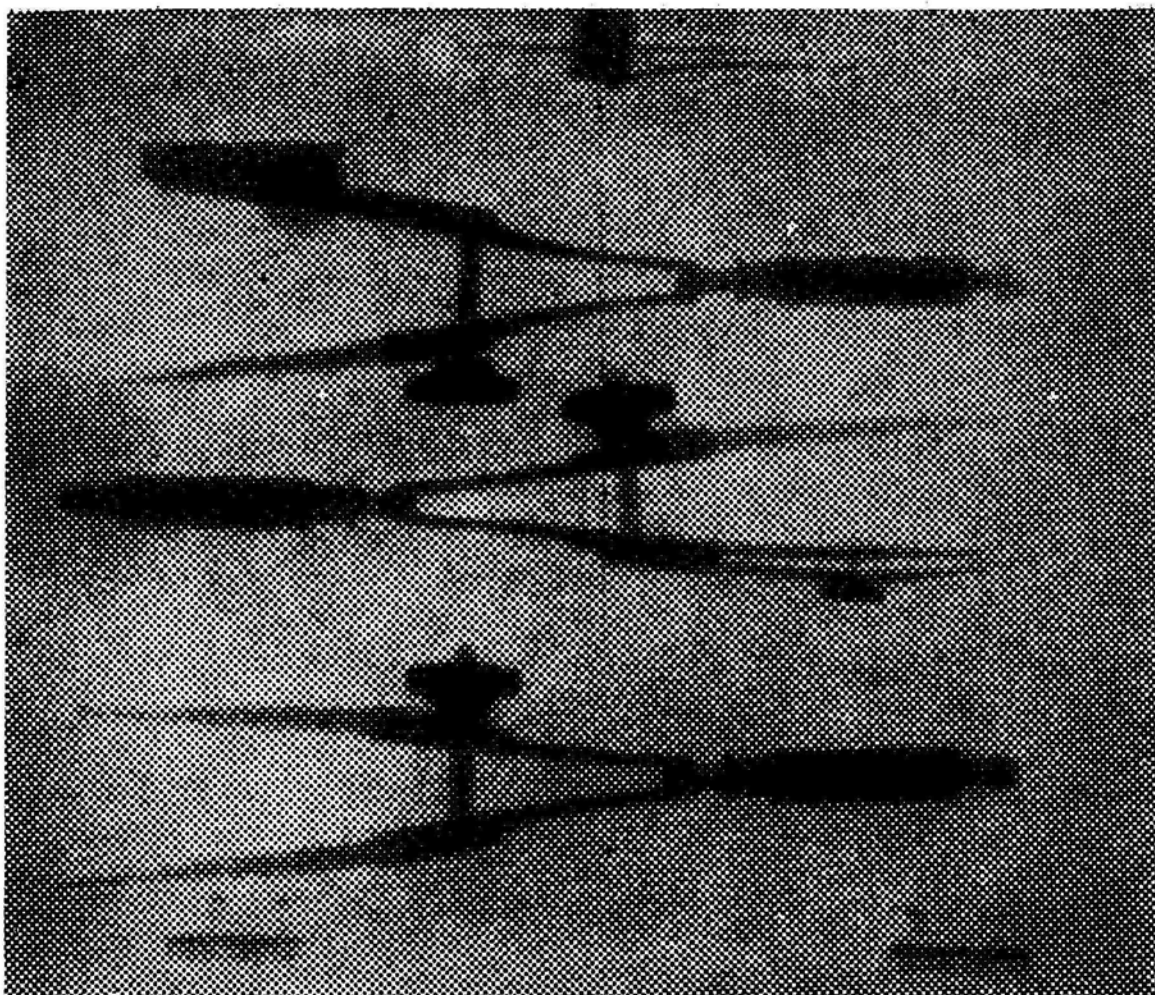


Рис. 24. Рентгенограмма готовальни, сделанная в γ -излучении радия

ходящее на Землю из космического пространства, причем проникающая способность его иногда была, видимо, в тысячи раз больше, чем для излучения радия. Как и рентгеновское излучение, γ -излучение является видом световой радиации, но имеет чрезвычайно малую длину волны. Оно находится примерно в таком же отношении к β -излучению, как рентгеновское излучение относится к катодному. Несмотря на огромный практический интерес, который они представляют благодаря своей большой проникающей способности, им не придавалось, по крайней мере на первых порах, такого теоретического значения, как двум другим видам излучения. При достаточной активности препарата все три вида излучения производят, как и рентгеновское, отличный флюоресцентный эффект. Для того чтобы наблюдать свечение, вызванное рентгеновским, β - и γ -излучением, лучше всего использовать платиноцианид бария (или виллемит) и силикат цинка, а для α -излучения — гексагональную модификацию цинковой обманки (один из видов сульфида цинка) или же алмазную пыль. В наше время все три

эффекта — фотографический, электрический и флюоресцентный — объясняются одной и той же причиной, а именно — процессом ионизации (описанным нами применительно к электрическому эффекту). На рис. 24 изображена рентгенограмма готовальни, сделанная в γ -излучении радия и демонстрирующая его исключительную проникающую способность. Даже металлические натяжные болты, которые мы видим изображенными в профиль, отбрасывают только относительно светлые тени.

Эманация и активные осадки

В 1898 г. Резерфорд стал профессором физики в университете Мак-Гилла в Монреале, где он работал до 1907 г. Здесь он заложил основы своих работ в области радиоактивности, ставших главными в его жизни. В начале 1900 г. он сообщил о сделанном им открытии, которому, как оказалось, было суждено в течение трех лет развеять тайну спонтанного испускания энергии радиоактивными веществами.

Все началось с того момента, когда работавший вместе с Резерфордом профессор электротехники Р. Б. Оуэнс заметил, что радиоактивность тория очень чувствительна к сквознякам! Оуэнс объяснил это тем, что соединения тория (в отличие от соединений урана) испускают, помимо прямолинейно распространяющегося излучения, радиоактивную *эманацию*, или пары. Она задерживается тончайшей пленкой воздухонепроницаемого вещества, однако свободно проникает сквозь пористые преграды, такие, как бумага или картон. Поэтому, для того чтобы выделить эманацию из соединения тория, не нужно никаких химических реакций, а вполне достаточно легкого дуновения ветра. После выделения таким образом эманации, ее радиоактивность, состоящая только из α -излучения, быстро и безостановочно ослабевает в геометрической прогрессии, спадая через минуту с момента начала процесса в два раза и становясь ничтожно малой через 10 мин. На рис. 25 схематически изображен прибор, который использовал Резерфорд для проведения этих экспериментов. Соединение тория помещается в трубку *C*. Из газометра в контрольный цилиндр (справа) пропускается поток сухого воздуха, проходящий на своем пути через трубку *C* и следующую за ней колбу *D*, в которой находится стекловата для удаления ионов, первоначально содержащихся в воздухе. Три электрода контрольного цилиндра (*E*, *F*, *H*) обычно соединены друг с другом и с двумя секторами электрометра, а другие два сектора заземлены. Оболочка цилиндра соединена с одним из полюсов батареи высокого напряжения, а другой полюс заземлен. С помощью такого прибора измеряется ионизация, происходящая в контрольном цилиндре под воздействием эманации тория. А если

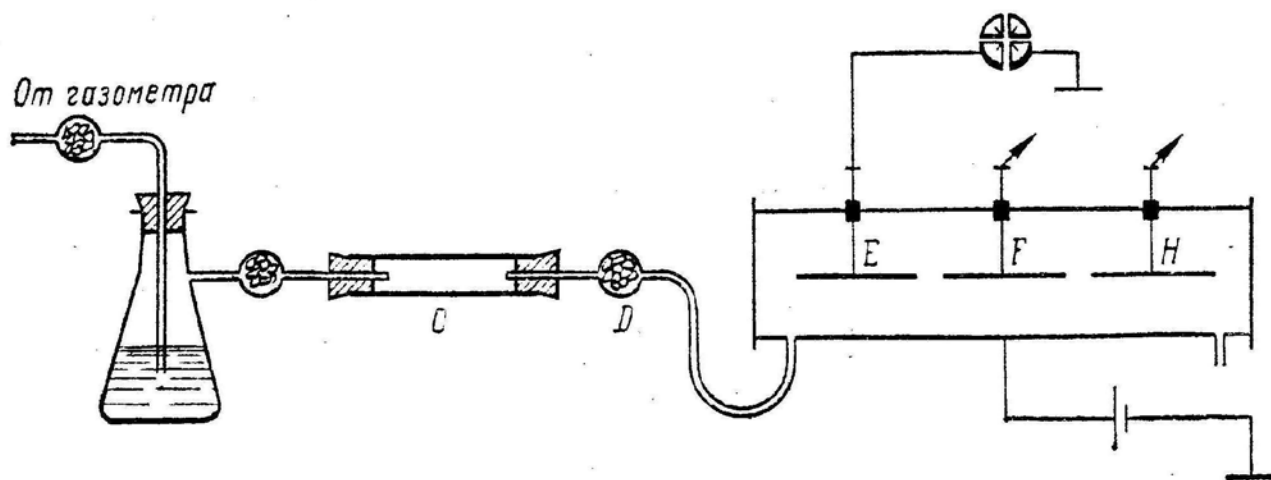


Рис. 25. Прибор Резерфорда для регистрации эманации тория

измерить по отдельности ток ионизации на трех электродах, то можно определить скорость распада эманации.

Другое свойство эманации заключается в том, что на всех контактирующих с нею поверхностях со временем образуется, по выражению Резерфорда, *возбужденная активность*, ныне называемая *активным осадком*. Эта активность испускает все три вида излучения.

Возбужденная активность вела себя так, как если бы она была невидимым налетом сильно радиоактивного вещества, которое можно стереть наждачной бумагой и которое растворяется в кислотах (в некоторых лучше, чем в других), причем при выпаривании раствора оно может быть вновь получено в первоначальном состоянии. Этот налет также обладает только временной радиоактивностью, которая, однако, сохраняется дольше, чем эманация, полностью исчезая лишь через два дня после отделения последней. Когда на пути эманации попадают положительно и отрицательно заряженные поверхности, активный осадок почти полностью остается на последних. Таким образом, если в роли отрицательно заряженной поверхности выступит, например, острое иголки, то можно легко получить очень концентрированный источник излучения.

Примерно в это же время супруги Кюри обнаружили, что соединения радия обладают сходным свойством: вызывать в помещенных рядом с ними веществах явление, названное французскими исследователями *наведенной радиоактивностью*. Поскольку соответствующая эманация радия, ныне известная как радон, в то время не была еще открыта, европейские ученые, естественно, считали, что их наведенная радиоактивность вызывалась излучением радия, как, например, фосфоресценция. Однако Резерфорд твердо был уверен, что его возбужденная активность вызывалась эманацией тория, а не являлась непосредственным эффектом излучения тория. В то время спор об этих терминах, хотя и неосознанно, являлся решающим вопросом. Происходили ли описанные выше яв-

ления по причине наведения или генерирования новых продуктов, объяснялись ли они возбуждением или трансмутацией? Ведь если эманация и активный осадок безостановочно генерируются из тория, то, поскольку радиоактивность является свойством атома, речь идет о трансмутации. С другой стороны, как первоначально считалось во Франции, это явление можно было объяснить, предположив, что радиоактивные вещества способны неким неизвестным образом вызывать временную радиоактивность в находящихся рядом с ними веществах. Впоследствии было установлено, что не только торий, но также радий и актиний выделяют как эманации, так и активные осадки, различающиеся своими периодами полураспада (т. е. временем, за которое активность сокращается в два раза). Так, период полураспада эманации радия равен 4 дням, а эманации актиния — несколькими секундами. Распад активных осадков происходит более сложно, но в целом период полураспада для активных осадков тория составляет 11 часов, радия — около получаса, а актиния — немногим более получаса. Таким образом, было установлено, что во всех трех случаях это явление протекало аналогично.

Глава пятая. ОТКРЫТИЕ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ

Весной 1900 г. автор этих строк, за два года до этого кончивший Оксфордский университет, находился в Канаде, тщетно пытаясь получить профессорскую кафедру. Больше всего его привлекала замечательная лаборатория Макдональда в университете Мак-Гилла, и он остался работать там в качестве демонстратора на химическом факультете. В это время Резерфорд находился в Новой Зеландии — он справлял там свою свадьбу. Когда, вернувшись в Монреаль, он рассказал об обнаружении им эманации тория, автор решил прекратить начатые им химические работы и, воспользовавшись приглашением Резерфорда, занялся совместно с ним исследованием физических и химических свойств радиоактивных соединений тория. Это исследование продолжалось более двух лет и под конец охватило все радиоэлементы.

Что же представляли собой с химической точки зрения эти газообразные эманации, отделявшиеся уже при легком дуновении воздуха и доступные исследованию благодаря своему излучению, даже если они содержались в неизмеримо малых дозах? Естественно, любой химик задался бы таким вопросом, и поэтому, когда зимой 1900 г. автор начал совместные с Резерфордом исследования, он в первую очередь приступил к решению этой задачи. К счастью, ответ удалось найти очень быстро: он оказался отрица-

тельным в том смысле, что радиоактивные эманации совершенно не обладают химическими свойствами: они могут проходить через любые химические реагенты без потерь и подвергаться, несколько при этом не изменяясь, всем известным химическим методам поглощения газов.

Эманация — это инертный газ

Начнем наш рассказ с 1895 г., хотя его следовало бы начать с 1894 г., когда ныне покойные лорд Рэлей и сэр Вильям Рамзай обнаружили аргон, вложив в его название примерно следующий смысл: «Что хочешь ты, весь день слоняясь праздно?» Однако в 1894 г. это открытие еще ничего бы не значило. Да и позднее последовал лишь один вывод, а именно — эманации являются аргоновыми инертными газами. Эта точка зрения окончательно утвердилась в начале 1901 г., когда уже было известно, что инертные элементы воздуха составляют абсолютно новую нулевую группу газов в периодической системе, так как все лишены способности образовывать химические соединения с другими элементами. Первоначально в нулевую группу вошли (по мере возрастания атомной массы) гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, а затем были включены и три изотопные эманации — радон, торон и актинон, которые следуют за ксеноном в группе с нулевой валентностью, подобно тому как в группе двухвалентных щелочноземельных элементов радий следует за барием. Для продолжения этих исследований щедрый основатель лаборатории университета Мак-Гилла миллионер Макдональд снабдил физическую лабораторию установкой для получения жидкого воздуха. И как только установка была запущена, удалось обнаружить, что при температуре от -150° до -155°C эманации полностью конденсируются жидким воздухом, хотя еще при температуре -100°C они не претерпевают никаких изменений. Это свойство позволяет сравнительно легко получать радон в чистом виде, и, как выяснилось в дальнейшем, оно оказалось бесценным для последующего развития теории и практики.

Торий-Х и уран-Х

Задолго до открытия упомянутого выше свойства эманаций ученым удалось установить нечто более важное, чем инертный химический характер незримого торона. Было обнаружено, что он является непосредственным продуктом не самого тория, а некоей промежуточной субстанции, названной нами торием-Х. Выяснилось, что период полураспада тория-Х равен четырем дням, что вполне достаточно для того, чтобы экспериментатор мог быстро, но без

спешки получить результаты. Торий-Х, который, как нам теперь известно, является изотопом радия, был отделен от тория путем простого осаждения из раствора аммиаком. Именно постепенное восстановление активности тория, из которого выделили торий-Х, а также другие многочисленные аналогичные явления позволили решительно противопоставить идею генерирования новых продуктов идее наведенной радиоактивности.

Вот один такой пример, заслуживающий особого внимания. В 1900 г. В. Круксу несколькими простыми и элегантными химическими способами удалось выделить из урана один из его радиоактивных компонентов, который он назвал ураном-Х; позднее по аналогии с ним и появилось название торий-Х. Ученый считал, что наличием урана-Х объясняется радиоактивность всего урана, хотя уран-Х содержится в нем в минимальном количестве. Беккерель, действуя подобным образом, т. е. многократно осаждавая сульфат бария из раствора урана, получил следующий результат: радиоактивность урана уменьшилась, а соль бария становилась радиоактивной.

Повторяя этот опыт, автор, сначала пытаясь использовать резерфордовские методы измерения ионизации, ни одним из химических способов не достиг отделения радиоактивности от урана или ее уменьшения. Затем был испробован фотометод регистрации излучения и тогда были получены те же результаты, что и у Крукса, пользовавшегося только этим методом. Отсюда вытекало, что фотографический эффект урана полностью обязан своим происхождением β -излучению. До сих пор ни один из известных нам химических процессов был не в состоянии даже незначительно уменьшить α -излучение урана.

Как Крукс, так и Беккерель пришли к выводу, что уран, потерявший в процессе химической обработки свою активность (измеряемую фотометодом), со временем ее восстанавливает. Что же касается выделенного урана-Х, то он, в свою очередь, полностью утрачивает свою активность. То же самое наблюдалось и после выделения из тория тория-Х. Основываясь на своих опытах, Беккерель сделал вывод, что активность соли бария является наведенной (или «ложной») радиоактивностью, возникающей благодаря близости с ураном; однако восстановление и распад протекают в данном случае намного медленнее и занимают вместо одного месяца девять. Установление длительности периода полного восстановления и распада, равно как и отвергнутая ныне гипотеза наведенной радиоактивности, способствовали появлению правильного объяснения рассматриваемого нами явления, причем следует отметить, что сначала таким образом был объяснен более сложный случай с торием, а уж затем — более очевидный случай с ураном (рис. 26 и 27). С другой стороны, после того как удалось нащупать правильный путь исследований, уже ставший известным сложный процесс распада тория обеспечил большое разнообразие примеров,

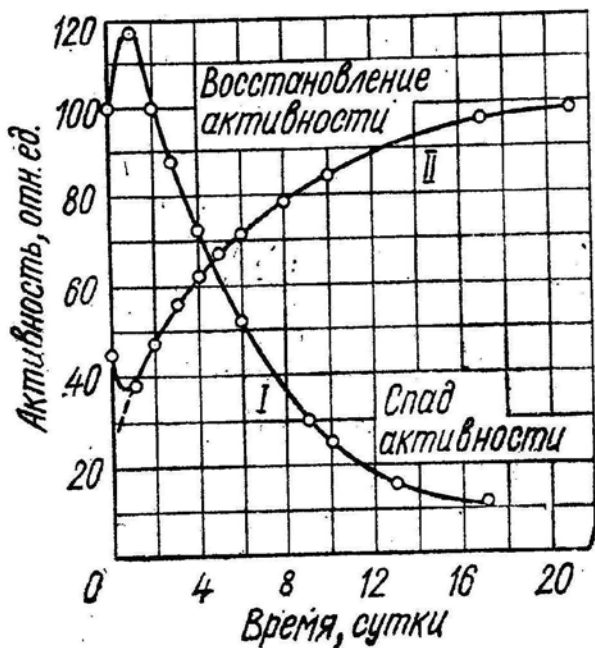
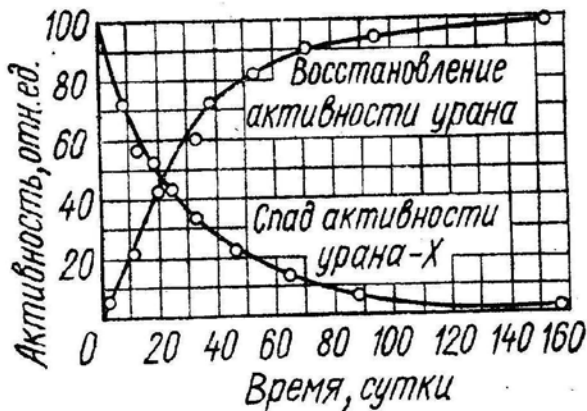


Рис. 26. Кривые распада и восстановления тория-Х и тория (α -излучение)

Рис. 27. Кривые распада и восстановления урана-Х и урана (β -излучение)

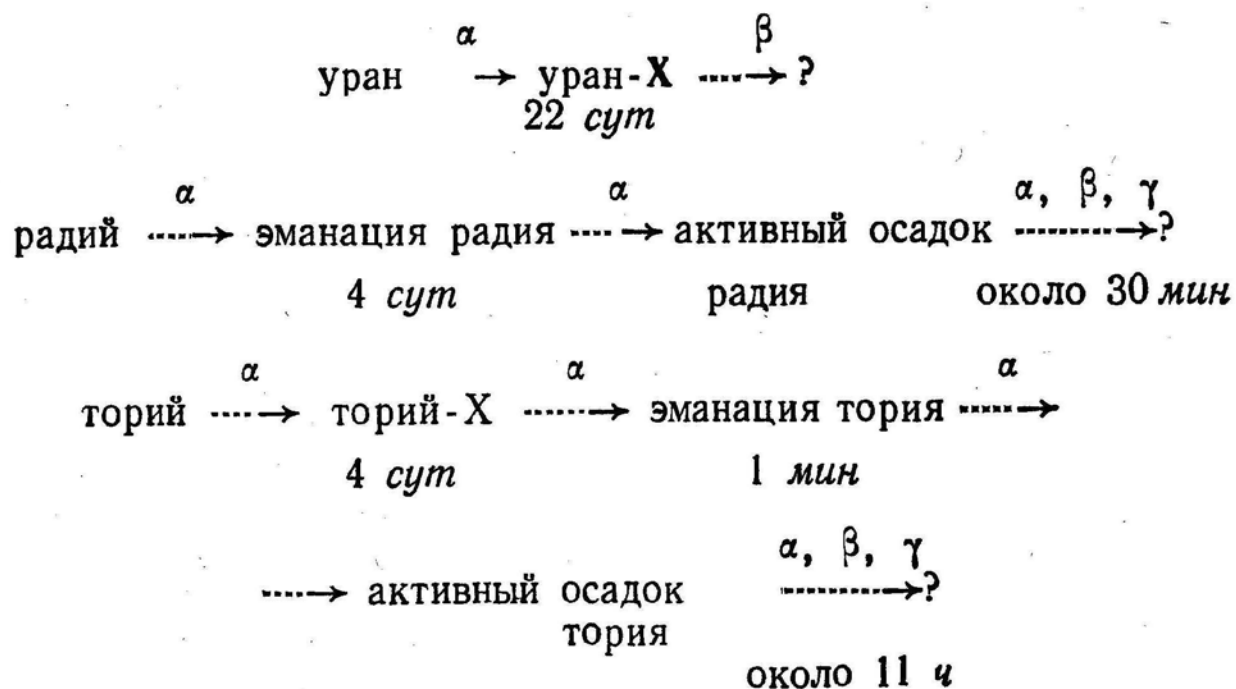


с помощью которых удалось создать и проверить на решающих экспериментах принципиально новую теорию, постулирующую наличие естественной трансмутации у двух элементов, имеющих самые тяжелые атомы.

Хорошей иллюстрацией сказанному является график, изображающий кривые спада и восстановления. На рис. 26 показаны кривые спада и восстановления активности тория-Х и тория (α -излучение). Кривая I — экспонента спада активности тория-Х, а кривая II — экспонента восстановления активности тория по прошествии некоторого времени с момента его выделения. Из этого графика видно, что, перед тем как стать неактивным, торий-Х (кривая I) в первые сутки выделяет активный осадок; одновременно происходит распад активного осадка в тории (кривая II) в отсутствие материнского тория-Х. Кроме того, кривая восстановления при экстраполяции назад пересекает нулевую ось примерно на уровне 25% конечной активности, что происходит за счет α -активности самого тория, не отделимой никакими известными нам процессами. На рис. 27 соответственно изображены кривые урана-Х и урана (β -излучение), свидетельствующие о том, что распад и восстановление протекают с самого начала, так как в случае с ураном отсутствует активный осадок или какой-либо иной обнаруживающий себя опытным путем последующий продукт. Исходя из этого, можно сделать вывод, что β -излучение позволяет прямо измерять количества урана-Х.

Так впервые появилась теория Резерфорда и Содди, согласно которой радиоактивность является следствием атомного распада, причем атомы радиоактивного вещества, испуская излучение, состоящее из заряженных частиц, превращаются в более легкие атомы

другого элемента. В то время радиоактивные ряды урана, радия и тория выглядели следующим образом:



Над стрелками показан вид частиц, испускаемых в процессе этого превращения, а под стрелками даны периоды полураспада. Последовавшие за этим опыты многих ученых подтвердили правильность данной гипотезы, и к 1902 г. теория радиоактивного распада в основном была сформирована.

С течением времени было установлено, что все элементы, обладающие естественной радиоактивностью, можно отнести к одному из трех длинных радиоактивных рядов. Два ряда начинаются с урана, причем один из них включает в себя радий и полоний, а самым известным из промежуточных членов второго уранового ряда является актиний. Третий ряд начинается с тория. Первый ряд включает 14, второй — 10, а третий — 11 последовательных, весьма похожих друг на друга превращений.

Теория радиоактивного распада

Как уже говорилось в предыдущем разделе, радиоактивность представляет собой естественный процесс, и вплоть до конца 30-х годов нашего века ученым не было известно ни одного средства, с помощью которого можно было бы вмешаться и воздействовать на этот процесс. Суммарная радиоактивность всегда постоянна, а легкие изменения, вызываемые физическими или химическими средствами, достигаются за счет нарушения баланса многочисленных продуктов распада. Независимо от того, выделяются эти продукты или нет, радиоактивный процесс продолжается без каких-либо изменений.

Следует отметить, что закон превращений одинаков для всех радиоэлементов, являясь очень простым и в то же время практически необъяснимым. Этот закон имеет вероятностную природу. Его можно представить в виде духа разрушения, который в каждый данный момент наугад расщепляет определенное количество существующих атомов, не заботясь об отборе тех из них, которые близки к своему распаду. Эта доля атомов называется постоянной распада и обычно обозначается символом λ . Она пропорциональна единице времени, к которой относится; однако без предварительной оговорки за единицу времени следует принимать одну секунду. Так, при количестве атомов, равном N , в одну секунду распадается λN (величина λ имеет характерное значение для каждого вида распадающихся атомов). Это предполагает, что λ настолько мала, что за секунду количество атомов радиоактивного вещества практически не изменяется; в большинстве случаев это соответствует действительности. Тогда среднее время жизни атомов, выраженное в секундах, обратно пропорционально постоянной распада, т. е. $1/\lambda$. За этот период количество атомов уменьшается в e раз, где e — основание натурального логарифма (2,718). Среднее время жизни составляет 1,445 периода полураспада. Оба эти понятия широко используются.

Хотя среднее время жизни любого радиоактивного атома является определенной и неизменяемой природной константой, продолжительность его фактической жизни определить невозможно. В частности, среднее время не уменьшается с возрастом, являясь одинаковым как для любого набора только что родившихся атомов, так и для «старого» атома, сколько бы он уже ни существовал. Этот простой закон не поддается объяснению и в наши дни. Он был хорошо известен по наблюдениям за химическими превращениями еще до открытия явления радиоактивного распада, но в обычной химии он в большинстве случаев, если не всегда, объяснялся другими, вполне понятными причинами.

Гелий и радиоактивность

Теперь обратимся к открытию, которое в буквальном смысле пришло к нам на Землю с небес. В 1868 г. Локьер обнаружил в солнечном спектре полосу, известную как D_3 , очень близкую к желтому дублету D_1, D_2 , испускаемому натрием. Эта полоса не соответствовала ни одному из известных земных элементов, и Локьер смело назвал вызывающий ее солнечный элемент *гелием*. Как только был открыт аргон, профессор Майерс, минералог из Оксфорда, связался с Рамзаем, который в то время исследовал возможность получения соединений аргона с другими элементами. Майерс высказал Рамзаю предположение с том, что аргоном в действительности может являться газ, обнаруженный американским химиком-мине-

ралогом Гиллебрандом в ураните (первичном минерале, вторичной разновидностью которого является урановая смолка) и отождествленный им на основании химического анализа с азотом. Но этот газ оказался гелием! Было установлено, что атомная масса гелия равна 4 (по отношению к кислороду, атомная масса которого равна 16) и что из известных элементов легче гелия лишь водород (1,008).

Попытки получить химические соединения аргона и других инертных газов атмосферы (по мере их открытия) по-прежнему не приносили успеха, и у ученых возник вопрос: так какое же место занимает среди них гелий? Рамзай и Траверс заметили, что гелий попадался только в минералах, содержащих уран и редкоземельные элементы, причем в числе последних, как правило, находился также и торий. Несколько позднее на Цейлоне был найден новый минерал — торианит, в состав которого входили торий и уран. Выяснилось, что 1 г торианита содержит также до 10 см^3 гелия. Плотность этого минерала в девять раз превышает плотность воды, и, таким образом, если исходить из того, что гелий химически не соединен с другими элементами минерала, то придется предположить, что для удержания его в занимаемом им объеме необходимо давление до 90 атм, даже если бы сам минерал уже не заполнял пространство. Подобные несложные рассуждения позволили выдвинуть предположение о том, что гелий, вероятно, является одним из конечных продуктов распада урана и тория.

Таким образом, и отрицательные результаты иногда бывают полезны!

Возраст Земли

Через несколько лет, проводя подобные исследования, американский химик Б. Болтвуд сумел по составу и геологическому возрасту минералов, содержащих уран и торий, правильно определить, что другим конечным продуктом распада урана является свинец и что радий и актиний также являются продуктами распада урана. Наоборот, отношение урана или тория к свинцу или гелию, содержащимся в минералах, является в наши дни настоящими «геологическими часами», позволившими непосредственно определить возраст этих минералов. Таким образом, удалось установить, что некоторые из них постоянно существуют уже в течение 1,8 миллиарда лет. При этом мы, конечно, исходим из предположения, что на протяжении всего периода «часы» показывали время равномерно. Покойный профессор Дублинского университета Джоли, которому, как и ныне здравствующему лорду Рэлею*, мы обязаны этим интересным исследованием, считал приведенную выше цифру

* Имеется в виду сын знаменитого физика лорда Рэлея. — Прим. ред.

слишком завышенной. По его мнению, раньше «часы» шли быстрее, чем сейчас. Исследования, проведенные уже после смерти Джоли, подтвердили его правоту, хотя последние данные показывают, что необходимо внести лишь небольшую поправку, которая существенно не влияет на определенный ранее возраст Земли.

Альфа-излучение

Вернемся теперь к α -излучению. Сперва его считали очень «мягкой» (т. е. непроникающей) разновидностью рентгеновского излучения. Однако в скором времени эта догадка уступила место другому, поистине поразительному предположению, впервые выдвинутому в 1900 г. М. Кюри применительно к излучению полония. М. Кюри предположила, что излучение полония в действительности представляет собой испускаемые частицы вещества, подобно тому как β -излучение является испускаемыми отрицательными электронами, которые движутся со скоростью, близкой к скорости света. Этим объясняется как неизмеримо большая энергия, так и слабая проникающая способность α -излучения. Более того, уже в то время общие закономерности взаимосвязи электричества и материи были достаточно хорошо известны для того, чтобы лорд Рэлей в 1901 г. и В. Крукс в 1902 г. смогли сделать заключение, что если предположение М. Кюри соответствует действительности, то α -излучение должно нести положительный заряд. Выражаясь современным языком, ученые начала века рассматривали α -излучение как «ионы», или атомы, вещества, из которых один или несколько отрицательно заряженных электронов были «выбиты» в процессе их испускания или последующего столкновения с другими атомами, попадающимися на их пути. Катодные лучи и β -излучение было сравнительно нетрудно отождествить с отрицательными электронами, которые, будучи очень легкими, послушно изменяют свою траекторию при воздействии на них умеренным магнитным или слабым электрическим полем, хотя в последнем случае необходимо создать практически полный вакуум для того, чтобы избежать вызываемого ионизацией эффекта экранирования, сбивавшего с толку первых исследователей этого явления.

Будучи талантливым экспериментатором, Резерфорд превратил изучение α -частиц, им же и открытых, в персональный объект исследования. Однако окончательное установление опытным путем их действительной природы отняло у него несколько лет напряженного труда. Ведь атом в тысячи раз тяжелее электрона, и примерно во столько же раз труднее добиться его отклонения. Сложность состояла не только в необходимости создания мощного электромагнита, но и в самой слабости проникающей способности α -излучения; кроме того, Резерфорду пришлось дожидаться, когда будет готов препарат радия, достаточно активный для проведения опы-

та. Но к 1902 г. он добился успеха. Используя методы регистрации ионизации, ему удалось доказать, что магнитное поле отклоняет траекторию α -частиц, которые следуют по дуге с радиусом, от 50 до 100 раз бóльшим, чем радиус дуги катодных лучей. С другой стороны, опыты Резерфорда показали, что α -частицы заряжены положительно, а их масса с некоторым допущением по крайней мере того же порядка, что и масса атома водорода. Этот вывод был сразу же подтвержден Беккерелем, который пользовался фотографическим методом и которому удалось получить более активный препарат радия. В 1903 г. Резерфорд и де Кудр успешно распространили этот вывод на отклонение в электрическом поле: достигнутые ими результаты показывали, что, если α -частица несет один положительный заряд, ее масса составляет приблизительно 1,6 массы атома водорода. Из этого следовало, что α -частицы однородны и обладают одинаковой скоростью. Но не это самое главное. Потребовалось поставить еще много опытов для того, чтобы точно определить массу α -частиц. На рис. 28 и 29 изображен резерфордовский аппарат, демонстрирующий магнитное отклонение α -излучения. В этом аппарате α -излучение, испускаемое радием, проходило через направляющие щели в магнитном поле, под воздействием которого его траектория принимала дугообразную форму с радиусом около 40 см (по оценке Резерфорда), таким образом, магнитное поле препятствовало попаданию излучения в электроскоп. Водород в газообразном состоянии увеличивал дальность пробега α -частиц, позволяя им проделывать более длинный путь в магнитном поле и значительно повышая их ионизирующий эффект, уподобляя его проникающему без отклонений γ -излучению. На рис. 29 показано, как, наполовину прикрыв щели, можно установить направление и убедиться в том, что оно противоположно направлению легко отклоняемых β -частиц. На рис. 30 изображена диаграмма М. Кюри, демонстрирующая отклонение трех видов излучения в магнитном поле, действующем под прямыми углами к плоскости рисунка. На диаграмме разница в отклонении α -частиц и легко отклоняемых β -частиц для наглядности специально увеличена.

Подобно тому как открытие катодных лучей в вакуумной трубке предшествовало обнаружению β -излучения, некоторые из ранее известных «каналовых лучей» в вакуумной трубке оказались аналогичными α -излучению. Их обнаружил Гольдштейн, который, используя просверленный катод, заметил, что излучение устремляется через отверстие (канал) в пространство за катодом. В 1898 г. Вин доказал, что оно состоит из положительно заряженных ионов (движущихся со скоростью менее $1/100$ скорости света, с непостоянным отношением e/m , которое зависит от находящегося в вакуумной трубке газа); однако масса составляющих излучение частиц никогда не бывает меньше массы иона водорода. Сейчас их обычно называют положительно заряженными ионами, и

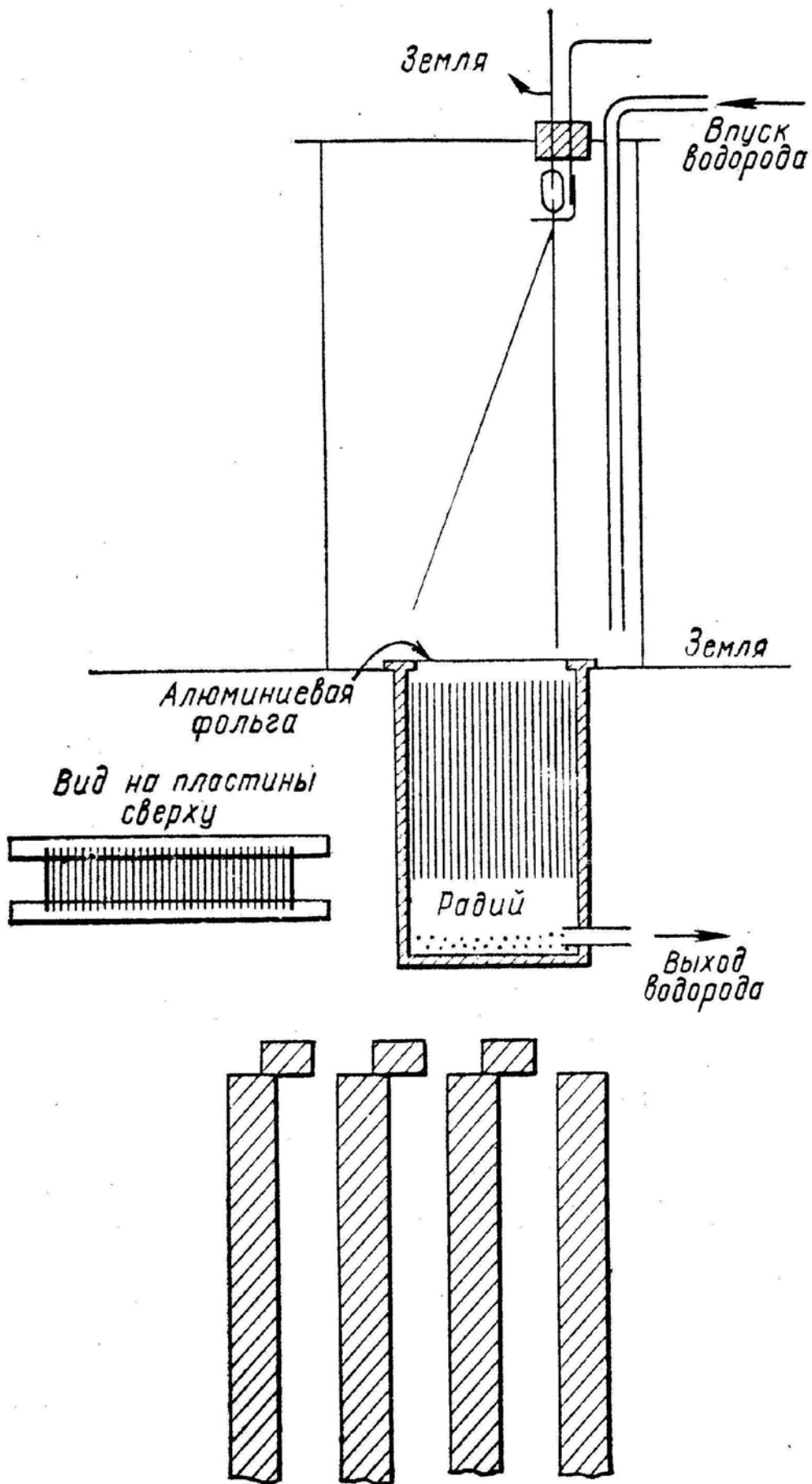


Рис. 28, 29. Аппарат Резерфорда, демонстрирующий отклонение излучения в магнитном поле