

## ОБЪ АТОМНОМЪ ОБЪЕМЪ ПРОСТЫХЪ ТѢЛЪ.

Д. Менделѣева.

Въ статьѣ, помѣщенной въ журналѣ Русскаго Химическаго Общества (томъ 1-й, стр. 60), я старался показать періодическую зависимость между свойствами элементовъ и величиною ихъ атомнаго вѣса. Въ предлагаемой статьѣ я намѣренъ дополнить сказанное.

Всѣ группы сходныхъ элементовъ могутъ быть раздѣлены на 2 главные разряда: въ однѣхъ изъ группъ сходные элементы представляютъ значительное различіе въ величинѣ атомнаго вѣса; сюда принадлежитъ большинство простыхъ тѣлъ и они могутъ быть распределены по величинѣ атомнаго вѣса въ группы совершенно симметрическія, ясно показывающія періодическую зависимость свойствъ отъ величины атомнаго вѣса, какъ это видно изъ прилагаемаго примѣра.

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

Эти группы можно было бы считать подобными гомологическимъ, еслибы не входили въ нихъ такіе члены, которые разрываютъ послѣдовательность въ измѣненіи свойствъ. Такъ въ первой группѣ со щелочными металлами сопоставляются мѣдь и серебро между калиемъ, рубидіемъ и цезіемъ. Что такое сопоставленіе имѣетъ за себя множество химическихъ данныхъ, въ этомъ сомнѣваться невозможно. Такъ извѣстно, что серебро въ своей окиси представляетъ много сходствъ съ натріемъ: азотносеребряную соль нельзя отдѣлить кристаллизаціею отъ азотнатровой. Изоморфизмъ проявляется также и между соединеніями закиси мѣди и окиси серебра; полухлористая мѣдь, какъ хлористое серебро и хлористый натрій, кристаллизуется кубами. Совершенно въ такой зависимости, какую мы замѣчаемъ между мѣдью и серебромъ съ одной и щелочными металлами съ другой стороны, въ такой же зависимости стоятъ цинкъ и кадмій въ ряду металловъ щелочныхъ земель; ихъ приходится также помѣстить между кальціемъ, стронціемъ и баріемъ, хотя он и и представляютъ преимущественное сходство съ магніемъ, какъ мѣдь и серебро съ

натріемъ. Еслибы выдѣлить эти двѣ группы элементовъ изъ первыхъ двухъ рядовъ, то пришлось бы значительно усложнить классификацію, не достигая притомъ особой простоты. Приведенное выше сопоставленіе, при указанной его особенности, представляетъ однако уже значительное число выгодъ. Онѣ состоятъ преимущественно въ слѣдующемъ: 1) основываясь на величинѣ атомнаго вѣса, такая система выражаетъ наглядно химическое сходство, опредѣляетъ степени соединенія съ кислородомъ <sup>1)</sup>; 2) она соотвѣтствуетъ раздѣленію элементовъ на металлы и металлоиды, потому что на одной сторонѣ группируются преимущественно первые роды простыхъ тѣлъ, а на другой сторонѣ — другой родъ; 3) она отвѣчаетъ и атомности элементовъ въ томъ видѣ, въ какомъ ее обыкновенно признаютъ; дѣйствительно, элементы перваго столбца одноатомны, втораго, третьяго и четвертаго представляютъ двухъ, трехъ и четырехъ-атомные элементы; элементы пятаго столбца трехъ-атомны, шестаго — двуатомны, и седьмаго одноатомны; — 4) при этомъ такая система сближаетъ сходные элементы различныхъ группъ, такіе напр. какъ боръ, углеродъ, кремній и алюминій; 5) она до нѣкоторой степени уясняетъ гомологичность, давно замѣченную въ величинѣ атомныхъ вѣсовъ для тѣлъ одной опредѣленной группы; 6) элементы наиболѣе различные по химическому характеру оказываются и наиболѣе удаленными по этой системѣ.

Другой разрядъ группъ сходныхъ элементовъ составляютъ такіе, которые имѣютъ близкіе атомные вѣса. Между ними наиболѣе извѣстны четыре группы: 1) металлы церитовые: церій, лантанъ и дидимій, пай 92—95; 2) металлы желѣзной группы: хромъ, марганецъ, желѣзо, кобальтъ и никкель, имѣющіе атомный вѣсъ отъ 51 до 59; 3) металлы, сходные съ палладіемъ, атомный вѣсъ которыхъ 104—106, и 4) металлы платиновой группы, куда по справедливости должно отнести, кромѣ платины, иридія и осмія, также и золото, сходное съ ними не только по атомному вѣсу (197—199), но и по большинству основныхъ свойствъ. Эти группы металловъ имѣютъ въ выше приведенной системѣ совершенно опредѣленное положеніе по величинѣ ихъ атомнаго вѣса и отчасти по химическому характеру образованныхъ ими соединеній. Группа желѣза составляетъ переходъ отъ недостающихъ членовъ послѣднихъ столбцовъ къ мѣди. Хромъ весьма удобно можно поставить въ рядъ кислорода, между сѣрою и селеномъ, подобно тому какъ мѣдь становится между калиемъ и рубидіемъ. Дѣйствительно, хромъ въ видѣ хромовой кислоты представляетъ, извѣстное всѣмъ, замѣчательное сходство съ сѣрою кислотою, особенно рѣзко проявляющееся въ томъ значительномъ подобіи, какое имѣютъ  $\text{SO}^3\text{Cl}^2$  и  $\text{CrO}^3\text{Cl}^2$ . Ближайшій къ хрому аналогъ желѣзной группы есть марганецъ. Его атомный вѣсъ больше, чѣмъ хрома, и его можно помѣстить въ ряду галоидовъ. Марганецъ представляетъ съ ними такое же сходство въ высшей степени своего окисленія, какъ хромъ съ сѣрою. Дѣйствительно, марганцовокалиевая соль  $\text{KMnO}^4$ , какъ извѣстно, изоморфна и чрезвычайно сходственна, даже по удѣльному вѣсу, съ хлорнокалиевою солью  $\text{KClO}^4$ . За марган-

<sup>1</sup> Объ этомъ предметѣ сдѣлано мною послѣ съѣзда особое сообщеніе въ Жур. Рус. Х. Общества. 1870 г. № 1.

цемъ слѣдуютъ желѣзо, кобальтъ и никкель, представляющіе, и по величинѣ атомнаго вѣса, и по химическому характеру, а также и по способности образовывать различныя степени окисленія, явственный переходъ къ мѣди. Къ группѣ желѣза примыкаютъ со стороны хрома два другихъ элемента ванадій и титанъ, разительное подобіе которыхъ съ соединеніями фосфора и кремнія не подлежитъ ни малѣйшему сомнѣнію. Рядъ цирконія (90), ніобія (96) и молибдена (94) совершенно точно отвѣчаетъ ряду титана, ванадія и хрома и долженъ быть поставленъ въ соответственныхъ мѣстахъ ниже названныхъ металловъ; а въ рядѣ рутенія и палладія едва ли можно отрицать аналогію съ желѣзомъ, кобальтомъ и никкелемъ. По величинѣ атомнаго вѣса эти элементы составляютъ переходъ къ серебру, какъ элементы желѣзной группы—къ мѣди. Въ томъ же самомъ положеніи ниже этихъ металловъ должно будетъ помѣстить платину, осмій, придій и золото. Въ этихъ группахъ подобіе выражается не только въ сходствѣ степеней окисленія ( $RO$ ,  $R^2O^3$ ,  $RO^3$ ), но также и въ такихъ признакахъ, какъ способность давать амміачныя соединенія, характеризующіяся общеизвѣстными признаками, принадлежащими въ одинаковой мѣрѣ и амміачнокобальтовымъ, и амміачнорутеніевымъ, и амміачноплатиновымъ соединеніямъ. Весьма важно обратить при этомъ вниманіе на то положеніе, которое приобрѣтаютъ указанная здѣсь группы сходныхъ элементовъ; оно совершенно опредѣленное въ ряду группъ перваго разряда. Несомнѣнно поэтому, что въ принципѣ распредѣленія элементовъ по величинѣ ихъ атомнаго вѣса должно видѣть истинное руководительное начало при изученіи основнаго характера, принадлежащаго элементамъ. Въ издаваемомъ мною сочиненіи, подъ названіемъ «Основы Химіи,» я прилагаю описываемую систему къ элементарному изложенію химіи и тамъ привожу доказательства сродства въ группахъ, опредѣленныхъ выше названнымъ способомъ, а потому здѣсь больше и не распространяюсь объ этомъ предметѣ. Теперь же обращаю вниманіе на то, что сопоставленіе элементовъ по упомянутымъ здѣсь принципамъ находитъ нѣкоторое подтвержденіе и въ сличеніи физическихъ свойствъ простыхъ тѣлъ, взятыхъ въ отдѣльности, а тѣмъ болѣе въ ихъ соответственныхъ соединеніяхъ. Въ предлагаемой статьѣ я остановлюсь исключительно только на сличеніи удѣльныхъ вѣсовъ и удѣльныхъ объемовъ, тѣмъ болѣе, что сличеніе другихъ физическихъ свойствъ въ настоящее время, по недостатку свѣдѣній, почти невозможно. Въ доказательство же естественности системы, предлагаемой мною въ отношеніи къ другимъ свойствамъ, можно привести изъ замѣчательныхъ изслѣдованій Видемана (Pogg. Ann. 1865 и 1869), что элементы группы церія и группы желѣза оказываются магнитными въ своихъ соединеніяхъ, и атомный магнетизмъ ихъ представляетъ сходство въ измѣненіи при переходѣ отъ одного аналога къ другому. Было бы наиболѣе интереснымъ изслѣдовать теперь въ этомъ отношеніи элементы платиновой группы и ихъ соединенія наиболѣе сходныя по химическимъ особенностямъ съ церитовыми и желѣзными соединеніями.

Привожу за симъ таблицу элементовъ, въ которую вставлены и тѣла обладающія близкими атомными вѣсами изъ ряда желѣза и платины.

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

Чтобы ясно выставить ту зависимость, которая существует между атомными вѣсами и удѣльными объемами различныхъ группъ элементовъ, сравнимъ ихъ сперва по вертикальнымъ, а потомъ по горизонтальнымъ рядамъ таблицы. Давно извѣстно, что такіе гомологическіе элементы, какъ калий, рубидій, цезій, или кальцій, стронцій, барій, или фосфоръ, мышьякъ, сурьма и т. под., представляютъ постепенность въ измѣненіяхъ удѣльныхъ объемовъ съ измѣненіемъ атомнаго вѣса. Это выставлено въ первый разъ, если не ошибаемся, Дюма и Ройе; они утверждаютъ, и это оправдывается во множествѣ случаевъ, что сходственные элементы и соединенія представляютъ или близкіе между собою удѣльные объемы или объемы, постоянно увеличивающіеся съ увеличеніемъ атомнаго вѣса, что и позволяетъ уподобить послѣдній разрядъ сходныхъ тѣлъ съ гомологами, для которыхъ существуетъ именно послѣдній видъ соотношеній. Вотъ нѣсколько примѣровъ этого: литій имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,594, слѣд. его объемъ = 11,2; калий имѣетъ объемъ атома, равный 44,8; рубидій — 56,1; глицій, соответствующій въ ряду щелочноземельныхъ металловъ литію, имѣетъ удѣльный вѣсъ 2,1, а потому его объемъ = 4,5; онъ меньше, чѣмъ объемъ литія, также какъ и объемъ кальція и стронція меньше атомныхъ объемовъ калия и рубидія. Дѣйствительно, удѣльный вѣсъ кальція = 1,58, а его объемъ = 25,5; объемъ стронція = 35,5, а барія около 30. Мы здѣсь замѣчаемъ уже не столь быстрое измѣненіе въ возрастаніи атомнаго объема, какое существуетъ въ ряду щелочныхъ металловъ. Но какъ для первыхъ, такъ и для вторыхъ съ возрастаніемъ атомнаго вѣса возрастаетъ и атомный объемъ, а также увеличивается и энергія элемента. Это послѣднее объясняется тѣмъ значительнымъ различіемъ въ разстояніяхъ атомовъ, которое существуетъ здѣсь при возрастаніи атомныхъ вѣсовъ. Атомы барія хотя и болѣе тяжелы, чѣмъ атомы кальція, но зато и удалены болѣе значительно, чѣмъ послѣдніе. Вліяніе разстоянія на ходъ реакцій, если не ошибаюсь, указано сперва Авогадро. Оно проявляется въ образованіи соответственныхъ соединеній двухъ названныхъ элементовъ. Такъ водная окись барія (удѣльный вѣсъ 4,5, а объемъ = 30) имѣетъ меньшій объемъ, чѣмъ самъ металлическій барій, т. е. два водяныхъ остатка, присоединяясь къ барію, не только не раздвинули его атомовъ, но даже заставили ихъ сблизиться. Значитъ нашлось между атомами барія достаточно мѣста для помѣщенія этихъ элементовъ. Атомы кальція представляютъ уже значительно меньшій объемъ и его водная окись занимаетъ уже большій объемъ (34, потому что удѣльный вѣсъ = 2,2), чѣмъ самый металлъ, потому то

кальцій и менѣе энергиченъ, чѣмъ барій. Водяные остатки его гидрата не сблизили атомовъ металла, а раздвинули ихъ. Но въ окиси, какъ и во фтористомъ кальціѣ, произошло еще сближеніе, какъ происходитъ оно и при образованіи большинства соединеній калия. Такъ гидратъ калия занимаетъ объемъ 35, а металлическій калий, въ немъ находящійся, объемъ около 45. За литіемъ и берилліемъ слѣдуетъ въ нашей системѣ боръ, но его истинныхъ аналоговъ мы не знаемъ. Объемъ литія близокъ къ 12, бериллія къ 5; боръ въ отдѣльности имѣетъ объемъ около 4, потому что его удѣльный вѣсъ = 2,68. Углеродъ, слѣдующій за боромъ въ ряду упомянутыхъ элементовъ, имѣетъ удѣльный вѣсъ весьма различный, смотря по измѣненію, и только въ состояніи алмаза, котораго удѣльный вѣсъ = 3,54, объемъ углерода меньше, чѣмъ бора; въ состояніи же графита онъ уже больше, а именно = 5,7, такъ какъ удѣльный вѣсъ графита близокъ къ 2,1; въ состояніи угля объемъ атома углерода еще больше. Поэтому нѣтъ возможности сказать съ увѣренностью, будетъ ли возрастать объемъ или уменьшаться, когда мы перейдемъ въ первомъ ряду элементовъ отъ углерода къ азоту, кислороду и фтору. По аналогіи съ другими строками однаго вѣроятнѣе допустить возрастаніе, напримѣръ подобное тому какое существуетъ при переходѣ отъ Si къ P, S и Cl, или отъ Sn къ Sb, Te и I.

Второй рядъ, или правильнѣе — вторая строка элементовъ, заключающая натрій и хлоръ, представляетъ особое явленіе, къ разсмотрѣнію котораго мы вслѣдъ за тѣмъ и обратимся, а теперь упомянемъ, что въ тѣхъ горизонтальныхъ строкахъ, къ которымъ принадлежатъ калий, рубидій и цезій, намъ извѣстно мало несомнѣнныхъ примѣровъ. Но если мы возьмемъ строку калия, то встрѣтимъ въ ней калий, объемъ котораго близокъ къ 45, кальцій, объемъ котораго = 25, титанъ, котораго удѣльный вѣсъ 5,3 указываетъ на атомный объемъ около 7,5; потомъ хромъ, объемъ котораго около 7,4 и марганецъ, котораго объемъ = 7,0, потому что удѣльный вѣсъ около 8,0. Это показываетъ, что въ строкѣ калия съ возрастаніемъ пая объемъ уменьшается, какъ это мы видѣли и въ строкѣ литія; но уменьшеніе здѣсь еще быстрѣе, чѣмъ для строки литія. Въ строкѣ рубидія это замѣчается еще въ большей мѣрѣ, потому что рубидій имѣетъ объемъ 56, стронцій—34, молибденъ—8,5, палладій—около того же. Такимъ образомъ для вертикальныхъ рядовъ, соответствующихъ литію (Li, K, Rb, Cs — Be, Ca, Sr, Ba — Cr, Mo, W — Ni, Pt, Os), мы замѣчаемъ увеличеніе объема по мѣрѣ возрастанія атомнаго вѣса, а по горизонтальнымъ строкамъ, соответствующимъ Li, K, Rb, Cs — по мѣрѣ увеличенія атомнаго вѣса, сперва объемъ быстро уменьшается, а потомъ остается почти постояннымъ. Особенныя явленія представляютъ натрій и элементы, аналогичные съ нимъ и стоящіе въ одной горизонтальной съ нимъ строкѣ. Объемъ натрія = 23,7, потому что удѣльный вѣсъ = 0,97; объемъ мѣди = 7,2, серебра 10,3. Объемъ магнія = 13,7, гораздо меньше, чѣмъ объемъ натрія. Пока явленія тѣже, что и для предшествующихъ—но далѣе различіе. Цинкъ имѣетъ атомный объемъ 9,1, т.-е. большій чѣмъ мѣдь, равно какъ и кадмій, имѣющій объемъ 12,8, большій чѣмъ серебро. Въ строкѣ серебра мы замѣчаемъ наибольшую полноту и притомъ правильность, а именно слѣдующую: палладій, рутеній и родій представляютъ близкій

объемъ 9,1; серебро 10,3; кадмій 12,8; олово, принадлежащее несомнѣнно къ этому ряду, какъ аналогъ кремнія, имѣетъ объемъ 16,2; сурьма изъ ряда фосфора имѣетъ объемъ 18,1; теллуръ изъ ряда сѣры 20,7 и іодъ изъ ряда хлора имѣетъ объемъ 26, потому что его удѣльный вѣсъ = 4,93. Для этой строки, значить, съ увеличеніемъ пая увеличивается и удѣльный объемъ, несмотря на различіе въ химическомъ характерѣ; значить здѣсь измѣненіе по горизонтальнымъ строкамъ иное чѣмъ то, какое мы замѣчали въ строкахъ выше разсмотрѣнныхъ элементовъ. Это еще яснѣе въ строкѣ тяжелыхъ металловъ, не приведенныхъ въ таблицѣ. Объемъ Pt =  $\frac{197}{21} = 9,4$ ; Au =  $\frac{197}{19,3} = 10,2$ ; Hg =  $\frac{200}{13,6} = 14,7$ ; Tl =  $\frac{204}{11,89} = 17,2$ ; Pb =  $\frac{207}{11,35} = 18,2$  и Bi =  $\frac{210}{9,8} = 21,4$ , т.-е. съ возрастаніемъ атомнаго вѣса по горизонтальной строкѣ—объемъ увеличивается, а не уменьшается или не остается постояннымъ, какъ это мы видѣли для горизонтальныхъ строкъ отвѣчающихъ калию, рубидію, цезію. Для элементовъ той же категоріи изъ строкъ отвѣчающихъ мѣди и натрію мы видимъ однако переходъ къ свойству строкъ отвѣчающихъ K, Rb, Cs. Такъ для элементовъ соотвѣствующихъ мѣди мы не замѣчаемъ уже быстрого возрастанія, а именно видимъ слѣдующее: желѣзо, кобальтъ и никкель имѣютъ близкіе объемы, около 7,1; мѣдь 7,2; цинкъ 9,1; аналоговъ алюминія и кремнія въ этомъ ряду мы не знаемъ, но изъ ряда фосфора мы имѣемъ мышьякъ, объемъ котораго = 13 или 16, смотря потому, возьмемъ ли кристаллическое или аморфное состояніе мышьяка. Во всякомъ случаѣ объемъ значительно увеличивается. Селенъ въ этомъ же ряду имѣетъ еще большій объемъ — 19,4, бромъ еще большій—27, а потому мы сперва видимъ чрезвычайно медленное увеличеніе объема, а потомъ—чрезвычайно быстрое. Въ удѣльномъ же вѣсѣ для ряда серебра мы замѣчаемъ непрерывное и правильное уменьшеніе, начиная отъ палладія до іода. Въ самомъ дѣлѣ, удѣльный вѣсъ Pt = 11,7, Ag = 10,5, Cd = 8,6, Sn = 7,3, Sb = 6,7, Te = 6,2, I = 5,0, тогда какъ въ ряду мѣди замѣчается явленіе уже иного рода: сперва удѣльный вѣсъ возрастаетъ, а потомъ уменьшается; Fe имѣетъ удѣльный вѣсъ 7,8; Co = 8,6; Ni = 8,5; Cu = 8,8; Zn = 7,1; As = 5,7; Se = 4,3; Br = 3,0. Очевидно, что та правильность, которая въ ряду серебра столь очевидна, здѣсь уже меньше явственна, хотя еще и существуетъ непрерывное возрастаніе удѣльнаго объема съ возрастаніемъ вѣса атома. Поэтому можно сказать, что тѣ два элемента, которыхъ недостаетъ еще въ системѣ и которые должны представлять сходство съ алюминіемъ и кремніемъ и имѣютъ атомный вѣсъ около 70, будутъ представлять атомный объемъ около 10 или 15, т.-е. будутъ имѣть удѣльный вѣсъ около 6 и такимъ образомъ займутъ какъ разъ во всѣхъ отношеніяхъ середину, или составятъ переходъ по свойствамъ отъ цинка къ мышьяку. Можетъ быть индій занимаетъ именно это мѣсто въ ряду алюминія, если въ опредѣленіи его вѣса атома можно допустить погрѣшность, происходящую, можетъ быть, отъ неполнаго очищенія отъ металловъ, болѣе тяжелыхъ, чѣмъ онъ (можетъ быть кадмія). Послѣ сказаннаго будетъ понятно, что въ строкѣ натрія мы встрѣчаемъ явленіе, совершенно отличное отъ предъ-

идущихъ. Дѣйствительно, натрій представляетъ объемъ 24, магній—13,7, алюминій 10,3, т.-е. до этихъ поръ объемъ атома съ увеличеніемъ атомнаго вѣса уменьшается, а удѣльный вѣсъ увеличивается. Идя далѣе, мы встрѣчаемъ усложненіе: кремній имѣетъ объемъ развѣ немного больше, чѣмъ алюминій, а именно около 11; фосфоръ въ своихъ двухъ измѣненіяхъ представляетъ удѣльный вѣсъ: 1,96 для краснаго фосфора и 1,83 для бѣлаго фосфора, т.-е. имѣетъ объемъ атома 15,8 и 17,0, такъ же какъ сѣра въ своихъ двухъ измѣненіяхъ, которыхъ удѣльный вѣсъ почти такой же, какъ и для двухъ видоизмѣненій фосфора; призматическая сѣра имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,96, а обыкновенная сѣра 2,06, т.-е. объемъ атомовъ сѣры въ обоихъ состояніяхъ = 15,5 и 16,3. Для хлора, слѣдующаго за сѣрою въ этомъ ряду, объемъ атома близокъ къ 26, потому что жидкій хлоръ имѣетъ удѣльный вѣсъ близкій къ 1,3. Итакъ, начиная отъ натрія до алюминія, мы имѣемъ уменьшеніе въ объемѣ, а потомъ увеличеніе; но при этомъ нѣтъ надлежащей правильности. Последнее отчасти объясняется тѣмъ различіемъ физическаго состоянія, какое существуетъ для элементовъ, находящихся въ этомъ ряду, и какого нельзя предполагать для элементовъ, находящихся въ двухъ предыдущихъ рядахъ, по крайней мѣрѣ, въ столь значительной мѣрѣ, какъ здѣсь. Натрій и магній, по крайней мѣрѣ послѣдній, вѣроятно въ своей частицѣ заключаютъ по одному атому; аналогія съ кадміемъ и летучесть это могутъ подтвердить. Для кремнія едва ли можно сомнѣваться въ томъ, что его частица заключаетъ, какъ и частица углерода, значительное число атомовъ, чѣмъ и объясняется то отступленіе, которое представляютъ углеродъ и кремній отъ закона Дюлонга и Пети, какъ я постараюсь это доказать въ особой статьѣ <sup>1)</sup>. Фосфоръ въ своей частицѣ заключаетъ по крайней мѣрѣ 4 атома; красный вѣроятно еще сложнѣе, чѣмъ бѣлый; его атомы еще болѣе сближены, полимерное состояніе еще болѣе сложное. То же самое должно замѣтить и относительно сѣры. Призматическая сѣра проще ромбической, но и въ первой заключается по крайней мѣрѣ 6 атомовъ въ частицѣ, какъ видно по плотности паровъ сѣры, наблюденной при температурѣ около 600°. Хлоръ, находящійся въ этомъ же ряду содержитъ только 2 атома въ своей частицѣ. Еслибы сѣра была извѣстна въ жидкомъ видѣ и въ томъ же полимерномъ состояніи, въ какомъ извѣстенъ хлоръ, то вѣроятно представляла бы гораздо болѣе большой объемъ атома. Такимъ образомъ въ строгахъ натрія—хлора сгруппировались элементы, весьма различные по числу атомовъ, заключающихся въ ихъ частицѣ; оттого не мудрено, что мы здѣсь замѣчаемъ отсутствіе той стройности, которая свойственна другимъ, разобраннѣмъ нами рядамъ. Если мы возьмемъ крайніе члены разсмотрѣнныхъ нами строкъ, то замѣтимъ слѣдующее: серебро имѣетъ объемъ значительно отличающійся отъ объема іода; объемъ мѣди еще болѣе разнится отъ объема брома, но объемъ натрія мало разнится отъ объема хлора. Не зависить ли это отъ того, что частицы натрія и мѣди составлены различнымъ образомъ? Разсматривая описываемые ряды элементовъ по вертикальнымъ рядамъ, замѣтимъ слѣдующую особен-

<sup>1)</sup> Статья эта помѣщена уже въ Журн. Рус. Хим. Общ. 1870, вып. 2-й.

ность, ясно отличающую эти ряды от ряда литія, калия, рубидія, цезія и сходныхъ съ ними, ранѣе того разсмотрѣнныхъ. Дѣйствительно, тамъ мы видѣли возрастаніе и удѣльнаго вѣса, и атомнаго объема, соединенное съ увеличеніемъ атомнаго вѣса и химической энергіи; здѣсь замѣчается какъ бы обратное: натрій, мѣдь и серебро при увеличеніи атомнаго вѣса представляютъ уменьшеніе въ химической энергіи, также какъ и при переходѣ отъ магнія къ цинку и кадмію. Объемъ атома магнія 13,7 больше объема цинка (9,1) и кадмія (12,8), точно такъ, какъ объемъ натрія больше объема мѣди и серебра. Притомъ мѣдь и цинкъ представляютъ меньшій объемъ, чѣмъ серебро и кадмій, совершенно точно такъ, какъ и въ соотвѣтственныхъ рядахъ правой стороны таблицы. Дѣйствительно, фосфоръ въ обоихъ своихъ видоизмѣненіяхъ представляетъ большій объемъ чѣмъ мышьякъ; но объемъ сурьмы больше, чѣмъ объемъ мышьяка, подобно тому, какъ объемъ кадмія и серебра больше, чѣмъ объемъ цинка и мѣди; но объемъ селена больше, чѣмъ сѣры, а теллура еще больше, чѣмъ селена; для хлора же, брома и іода объемы атомовъ, какъ извѣстно, близки между собою.

Изъ сказаннаго явственно, что существуетъ нѣкоторая правильность въ измѣненіи удѣльныхъ вѣсовъ и атомныхъ объемовъ въ рядахъ элементовъ, распределенныхъ въ общую систему по величинѣ атомныхъ вѣсовъ. Но эта правильность нарушается тѣми измѣненіями въ физической и химической природѣ элементовъ, отъ которыхъ зависитъ количество ихъ атомовъ, входящихъ въ частицу, и качество атомовъ, или способность ихъ вступать въ химическія соединенія. Если мы обратимъ для примѣра вниманіе на первый рядъ элементовъ, куда относятся щелочные металлы, мѣдь и серебро, то найдемъ слѣдующія числа:  $Li = 11,8$ ;  $Na = 23,7$ ;  $K = 44,8$ ;  $Cu = 7,2$ ;  $Rb = 56,1$ ;  $Ag = 10,3$ ; ....  $Tl = 17,2$ , т.-е. на видъ не увидимъ никакой правильности въ измѣненіяхъ объемовъ атома. Но, обращая вниманіе на ближайшее сходство, существующее между литіемъ, калиемъ, рубидіемъ и цезіемъ съ одной стороны, и натріемъ, мѣдью и серебромъ съ другой, мы увидимъ уже нѣкоторую правильность, въ первомъ ряду несомнѣнную, а во второмъ повидимому состоящую въ томъ, что мѣдь имѣетъ наименьшій объемъ; для элементовъ, стоящихъ ниже и выше ея, объемъ атома больше, чѣмъ для мѣди. Это совершенно параллельно тому что въ ряду магнія, цинка и кадмія объемъ цинка значительно меньше, чѣмъ магнія, и даже меньше, чѣмъ кадмія; свинецъ же представляетъ большій объемъ, чѣмъ таллій, какъ и цинкъ—большій, чѣмъ мѣдь, и какъ кадмій—большій, чѣмъ серебро; но магній имѣетъ объемъ меньшій, чѣмъ натрій. Въ ряду фосфора объемъ мышьяка меньше объема фосфора и меньше объема сурьмы и висмута; но объемъ висмута больше, чѣмъ свинца, такъ же какъ объемъ сурьмы больше, чѣмъ кадмія. Эти сложныя отношенія приобрѣтаютъ особый смыслъ, когда сопоставить свойства элементовъ со свойствами ихъ соединеній и особенно съ реакціями, въ которыя они вступаютъ. Эти отношенія излагаются мною во 2-мъ томѣ моего сочиненія «Основы Химіи» и не входятъ въ задачу этой статьи. Но для того, чтобы дополнить сказанное выше указаніемъ на то разнообразіе отношеній, какое замѣчается при этомъ, прибавлю нѣсколько отрывочныхъ замѣчаній, касающихся до удѣльнаго вѣса и объема аналогическихъ соединеній, принадлежащихъ къ рядамъ, разсмотрѣннымъ ранѣе.

Удѣльный вѣсъ соединеній калия всегда немного меньше, чѣмъ соотвѣтственныхъ соединеній натрія; наприм. хлористый калий имѣеть удѣльный вѣсъ 1,9, а хлористый натрій—2,1; селитра поташная 2,1, а натровая 2,2; ѣдкое кали 2,0, а ѣдкій натръ 2,1; окись калия 2,7, а окись натрія 2,8; металлическій калий 0,87, а натрій 0,95. Совершенно въ такомъ же отношеніи между собою находятся магній и кальцій: соединенія магнія обыкновенно нѣсколько тяжелѣе соединеній кальція. Напр. окись кальція имѣеть удѣльный вѣсъ 3,2, а окись магнія 3,7; водная известь 2,2, а водная магнезія 2,3; хлористый кальцій 2,1, а хлористый магній 2,2<sup>1)</sup>; углеизвестковая соль въ состояніи шпата имѣеть удѣльный вѣсъ 2,72, а углемagneзіальная соль въ состояніи шпата 2,95; кальцій имѣеть удѣльный вѣсъ 1,58, а магній—1,74. Такимъ образомъ соединенія кальція относятся къ соединеніямъ магнія совершенно точно такъ, какъ соединенія калия относятся къ соединеніямъ натрія; поэтому съ увеличеніемъ пая здѣсь будетъ и увеличеніе объема. Но если пойдемъ далѣе, то замѣтимъ вновь уменьшеніе въ объемахъ; такъ аналогическія соединенія мѣди и натрія близки по объему, напр. окись натрія  $\text{Na}^2\text{O}$  имѣеть объемъ частицы 22, а закись мѣди  $\text{Cu}^2\text{O}$ —25; объемъ частицы хлористаго натрія = 28, а полухлористой мѣди, соотвѣтствующей поваренной соли, также 28, потому что удѣльный вѣсъ ея = 3,5, хотя натрій и мѣдь въ свободномъ состояніи и представляютъ, какъ мы видѣли, весьма значительную разницу въ объемахъ; удѣльные вѣса соединеній мѣди и натрія весьма различны. Такъ точно и цинкъ въ своихъ соединеніяхъ имѣеть объемъ немного меньшій, чѣмъ кальцій, а именно близкій къ магнію; такъ окись цинка представляетъ объемъ частицы 45, потому что удѣльный вѣсъ 5,6, а окись магнія имѣеть объемъ 11. Хлористый цинкъ представляетъ объемъ 48, а хлористый магній — 43; сѣрноцинковая соль въ безводномъ состояніи 43, а сѣрномagneзіальная соль — 44. Слѣдовательно переходъ отъ натрія къ мѣди (въ соляхъ закиси) и отъ магнія къ цинку въ соотвѣтственныхъ соединеніяхъ не влечетъ за собою значительнаго измѣненія въ объемахъ, несмотря на значительную разницу въ объемахъ самыхъ металловъ и въ энергіи въ свободныхъ металлахъ. Соединенія серебра въ соляхъ окиси представляютъ почти такой же объемъ, какъ и соединенія мѣди въ соляхъ закиси, слѣдовательно, такой же, какъ и соединенія натрія. Достаточно напр. указать на то, что азотносеребряная соль имѣеть частичный объемъ 39,0 (удѣльный вѣсъ 4,34), тогда какъ азотнатровая соль представляетъ частичный объемъ 37,9, а удѣльный вѣсъ 2,24; полухлористая мѣдь имѣеть объемъ 28,0, а хлористое серебро

<sup>1)</sup> Сѣрноизвестковая соль представляетъ удѣльный вѣсъ 2,95, а безводная сѣрномagneзіальная соль 2,65. Это кажущееся отступленіе зависитъ по моему мнѣнію отъ того, что сѣрноизвестковая соль въ безводномъ состояніи является въ двухъ полимерныхъ состояніяхъ. Въ томъ видѣ, въ какомъ она получается при прокалываніи гипса, она способна соединяться съ водою и тогда вѣроятно имѣеть меньшій удѣльный вѣсъ; должно полагать, онъ будетъ около 2,5; въ состояніи же ангидрита сѣрноизвестковая соль не имѣеть способности соединяться съ водою и въ этомъ видѣ она едва ли не представляетъ полимернаго состоянія тому, въ которомъ находится въ алебастрѣ, и никакъ уже не въ состояніи аналогическомъ съ безводною сѣрномagneзіальною солью. Впрочемъ и послѣдняя послѣ сильнаго прокалыванія очень медленно растворяется въ водѣ, что можетъ зависѣть отъ происходящаго при этомъ молекулярнаго измѣненія.

26,3. Замѣчательно при этомъ еще и то, что мѣдь, въ соляхъ окиси представляя изоморфизмъ и сходство съ солями магnezіи, представляетъ съ ними и близость въ величинѣ удѣльныхъ объемовъ. Такъ напр. безводная сѣрномагnezіальная соль имѣетъ объемъ 44, а безводная сѣрномѣдная соль — 45. Это сходно съ тѣмъ, что хромовая соль представляетъ объемъ (72) близкій къ объему сѣрнокаліевой соли (66), а марганцовокаліевая соль  $KMnO_4$  имѣетъ объемъ 58,3, немногимъ только большій, чѣмъ хлорноватокаліевая соль  $KClO_4$ , которой объемъ = 54,6. Объемъ хромовой и марганцовой солей здѣсь оказывается больше, чѣмъ соответственныхъ солей, заключающихъ сѣру и хлоръ, хотя объемъ атомовъ хлора и сѣры гораздо больше, чѣмъ хрома и марганца. Изъ этого видно, что въ соединеніяхъ, составленныхъ аналогически, нерѣдко замѣчается сходство въ величинѣ объемовъ и такое отношеніе объемовъ, которое нисколько не предугадывается и нисколько не согласуется съ такими объемами, какіе имѣютъ входящіе элементы въ отдѣльномъ состояніи. Отъ того и становится понятнымъ, что въ системѣ, приложенной нами и основанной на величинѣ атомныхъ вѣсовъ и сходствѣ въ химическомъ характерѣ, заключаются указанная выше отступленія отъ того простаго порядка, котораго можно было бы ожидать. Атомные вѣса, какъ и аналогіи, опредѣляются не по свойствамъ отдѣльныхъ элементовъ, а по свойствамъ и составу соединеній.

Замѣчанія, приведенныя выше, могутъ служить новымъ доказательствомъ того положенія, которое я защищалъ въ своей статьѣ «удѣльные объемы» и которое можно формулировать слѣдующимъ образомъ: по объему *соединеній* нельзя судить объ объемѣ составныхъ частей. Потому-то и должно съ весьма большою осторожностью принимать тѣ системы удѣльныхъ объемовъ, которыя основываются на допущеніи противоположнаго положенія.

*Примѣчаніе.* Изложенное здѣсь было сообщено мною на съѣздѣ въ Августѣ 1869 г. Въ 1870 г. въ анналахъ Либиха (послѣ того какъ эта статья была отослана мною для напечатанія) появилась статья Лотара Мейера, трактующая о томъ же предметѣ. Выводы г. Мейера основаны на допущеніи предложенной мною системы элементовъ и согласны съ тѣми, которые сдѣланы мною въ отношеніи къ объемамъ атомовъ. Онъ также обращаетъ особое вниманіе на нисходящіе и восходящіе ряды элементовъ и на послѣдовательность измѣненія объемовъ. Но выводы выиграли въ ясности отъ графическаго изображенія, приложеннаго къ статьѣ. Помѣщая эту приписку, я не имѣю желанія поднимать вопроса о научномъ первенствѣ, (помоему мнѣнію, эти вопросы не имѣютъ часто никакого ученаго интереса), а желаю только указать на таблицу, приложенную къ статьѣ г. Мейера, какъ на средство, помогающее уловить и изяснить тѣ сложныя отношенія, на которыя указано въ предыдущихъ строкахъ.