ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ.

Н. Н. Семенов.

Введение.

Быть может в недостаточном согласии с общностью и широтой названия этой статьи, единственным предметом обсуждения в ней является некое уравнение, данное Борном (M. Born). Это уравнение непосредственно вытекает из закона сохранения энергии и заключает в себе чисто химические, вернее, термохимические величины, с одной стороны, и некоторые физические величины из области электронных явлений, — с другой. Может показаться, что коль скоро закон сохранения энергии безусловно справедлив и коль скоро нет оснований сомневаться в правильности наших общих электронных представлений, трактуемое уравнение должно, очевидно, оправдываться, и весь вопрос, в сущности, лишен всякого практического интереса. В нижеследующем я попытаюсь показать, что вопросы, связанные с этой — на первый взгляд — узкой темой, имеют исключительный интерес и важное значение.

1) Электронные представления всегда были той путеводной нитью, которая направляла исследования физиков за последнюю четверть века; все получаемые нами результаты мы толковали и классифицировали, пользуясь этими представлениями. Однако, если мы верим в реальность этих представлений, нельзя не признать возможность и иной точки зрения. Ведь, быть может, это только более или менее удачная рабочая гипотеза, приложимая лишь к кругу тех явлений, для которых она создана; быть может, все наши опыты означают совсем не то, имеют не тот смысл, который мы им приписываем. Для доказательства, что это не так, что электронные представления имеют универсальный характер, надо было бы показать, что, применяя полученные нами результаты именно в таком толковании их, которое мы им даем, к вычислению величин, встречающихся совсем в других областях, мы получаем точное количественное совпадение со значением этих величин, найденных по методам этой области, никакого отношения к электронам не имеющей. Энергетическое уравнение Борна для такой проверки наиболее пригодно. Оно дает возможность связать

величины теплот реакции, измеряемых химиками с помощью калориметрических измерений, величины теплот диссоциации и сублимации, измеряемых физико-химиками по исследованию упругостей паров, с чисто электронными величинами, как потенциалы ионизации, сродство к электрону и энергия решетки. При этом связь между этими величинами устанавливается только законом сохранения энергии, в правильности которого одинаково мало сомневаются как физики, так и химики. В этом заключается принципиальная важность рассматриваемого вопроса. Именно количественная сторона вопроса особенно важна, и поэтому те 5—10% расхождения, которые, как мы увидим ниже, имеют место, крайне неприятны. Но тут ничего не сделаешь. Это связано с пределами погрешности физических и химических наблюдений, входящих в уравнение величин.

2) Применение классической физики к химическим вопросам создало, как известно, целую новую науку — физико-химию. Физико-химия состоит, главным образом, из двух отделов: химической статики и электрохимии растворов. Мне кажется, есть все основания полагать, что применение новой электронной физики к химии увеличит во много раз объем физико-химии, создав там новые отделы электрохимии твердых и газообразных тел и развив в полной мере существующие в зачаточном состоянии отделы химической кинетики (в частности, теории катализа) и фотохимии. Много в теперешней литературе имеется попыток перекинуть мост между физикой и химией; все они высоко интересны; они открывают совершенно новые точки зрения на химические явления, но почти все они, будучи лишены строгой количественной базы, скорее напоминают лишь проекты такого будущего моста между новой физикой и химией. Уравнение же Борна есть прочный первый устой этого моста. Это — начало самой постройки. Поэтому, во-вторых, я выбрал именно такое содержание для статьи, предпочтительно перед высоко интересными, но еще недостаточно определенными другими вопросами из той же области.

3) Меня привлекала также мысль собрать весь экспериментальный материал, которым располагает физика электронов, для постройки указанного моста и показать степень годности этого материала. Хотя этот материал невелик, но он очень разбросан по разным статьям; его нет в справочниках. Наиболее полно он собран в статье Гримма и Герцфельда (ZS. f. Phys. B. 19, p. 141, 1923), однако и там не все собрано. Поэтому я снабдил статью в изобилии таблицами с числовым материалом.

В заключение укажу, что я предполагаю известным читателю содержание статей проф. В. Р. Бурсиана «Электрическая природа молекулярных сил в кристаллах» (Успехи Физическ. Наук, т. III, вып. 1, стр. 65) и моей «Потенциалы ионизации и свечения газов и паров». (Успехи Физических Наук, т. III, вып. 4, стр. 449),

§ 1. Уравнение Борна. Согласно данным рентгенографического анализа, кристаллы солей типа $NaCl$ или $CaCl_2$ состоят из правильно расположенных в пространстве ионов $\overset{+}{Na}$ и Cl в $NaCl$ и Ca, Cl, Cl в $CaCl_2$. Здесь знаком $\overset{+}{Na}$ мы обозначаем однократный ион Na, т.-е. атом Na, лишенный одного электрона. Аналогично $\overset{++}{Ca}$ есть двукратный ион Ca, т.-е. атом Ca, лишенный двух электронов. Знаком $\overset{-}{Cl}$ мы обозначаем однократный отрицательный ион Cl, т.-е. соединение атома хлора с одним электроном. Заметим, что при растворении солей в воде они распадаются как раз на такие же ионы, при чем число зарядов на металлическом ионе равно его положительной валентности, число зарядов отрицательного иона равно его отрицательной валентности. Максимальная положительная валентность элемента = номеру столбца в менделеевской таблице, максимальная отрицательная = восьми минус номер столбца. Итак, число положительных валентностей равно числу электронных зарядов, т.-е электронов, которые может отдавать атом при химических взаимодействиях. Число отрицательных равно числу электронов, которые может присоединять атом при химических взаимодействиях.

Мы видели в статье «Потенциалы ионизации и свечения», что видимый и ультра-фиолетовый свет, испускаемый возбужденными атомами, создается его периферическими электронами, связанными с ядром значительно слабее, чем остальные электроны, называемые внутренними. Оказалось, что число оптических электронов равно положительной валентности элемента. Это доказывает, что при химических реакциях активную роль играют лишь периферические электроны, число которых определяет + валентность. Бор и Коссель (W. Kossel) показали, что число внешних электронов в нулевой группе, т.-е. у благородных газов = 8. Однако эта группа восьми электронов так прочно связана с ядром, что для отрывания одного из этих электронов нужна столь большая энергия, что при химических реакциях такой процесс не происходит. Поэтому благородные газы и не входят ни в какие химические реакции. Эта группа из восьми электронов столь прочна и устойчива, что не имеет никакой тенденции присоединять или отдавать электроны. Металлы первой группы отличаются от благородных газов тем, что, кроме восьми электронов, расположенных подобно тому, как в благородных газах (здесь эти электроны уже относятся к числу внутренних), у них есть один внешний электрон, значительно слабее связанный с ядром. Поэтому, отдавая этот один электрон, атом металлов 1-й группы, напр., Na делается подобным неону и больше электронов не отдает. В соответствии с этим ион Na инертен (напр., не реагирует с водой), и валентность $Na = 1$. Атомы второго столбца, напр. Ca, обладают уже двумя внешними электронами, сравнительно слабо связанными с ядром. Отдавая 1 электрон ($\overset{+}{Ca}$), они делаются подоб-

ными Na и, следовательно, не теряют активности. Только отдав два электрона ($\overset{++}{Ca}$), они делаются подобными благородному газу. Атомы металлоидов, напр., Cl, обладают в соответствии с 7 положительными валентностями Cl семью электронами. Им легче сделаться подобными благородным газам не путем отдачи, но путем присоединения еще одного восьмого электрона. Группа восьми электронов более устойчива, поэтому свободный электрон соединяется с атомом хлора с выделением энергии. Величина этой энергии называется сродством к электрону. Мы не можем, к сожалению, подробнее останавливаться на этих интересных вопросах. Они могли бы составить предмет отдельной статьи.

Пусть энергия, которую надо затратить, чтобы ионизировать 1 грамм-атом пара натрия, будет J_{Na}. Напишем это так: $(Na) = \overset{+}{Na} + e - J_{Na}$, где круглые скобки обозначают газообразное состояние, e — обозначение свободного электрона. Пусть энергия, выделяющаяся при соединении свободного электрона с одним грамм-атомом хлора будет E_{Cl}. Напишем это так: $(Cl) + e = \overset{-}{Cl} + E_{Cl}$. Пусть, далее, энергия, которую нужно затратить, чтобы разрушить 1 грамм-молекулу кристаллического $NaCl$ на свободные ионы $\overset{+}{Na}$ и $\overset{-}{Cl}$, будет U_{NaCl}, т.-е. $[NaCl] = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl} - U_{NaCl}$. Прямые скобки [ ] обозначают твердое состояние. Далее, пусть теплота реакции, т.-е. энергия, выделяющаяся при соединении одного грамм-атома твердого натрия $[Na]$ с половиной грамм-молекулы газообразного двухатомного хлора, будет Q_{NaCl}, т.-е. $[Na] + {}^1/_2\,(Cl_2) = [NaCl] + Q_{NaCl}$. Пусть энергия, затрачиваемая на испарение одного грамм-атома $[Na]$, будет $= D_{Na}$, тогда $[Na] = (Na) - D_{Na}$. Наконец, пусть для диссоциации ${}^1/_2$ грамм-молекулы двухатомного хлора на атомы нужна энергия ${}^1/_2 D_{Cl_2}$; тогда ${}^1/_2\ Cl_2 = Cl - {}^1/_2 D_{Cl_2}$.

Теперь произведем два процесса, с помощью которых из 1 грамм-атома пара натрия (Na) и 1 грамм-атома атомного хлора (Cl) мы получим 1 грамм-атом ионов натрия $\overset{+}{Na}$ и 1 грамм-атом ионов хлора $\overset{-}{Cl}$.

1) $(Na) = Na - \overset{+}{J}_{Na}$

2) $(Cl) + e = \overset{-}{Cl} + E_{Cl}$.

Затрачена энергия $J_{Na} - E_{Cl}$.

1) $(Na) = [Na] + D_{Na}$

2) $(Cl) = ({}^1/_2 Cl_2) + {}^1/_2 D_{Cl_2}$

3) $[Na] + {}^1/_2 Cl_2 = [NaCl] + Q_{NaCl_2}$

4) $[NaCl] = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl} - U_{NaCl}$.

Затрачена энергия $U_{NaCl} - D_{Na} - {}^1/_2 D_{Cl_2} - Q_{NaCl}$.

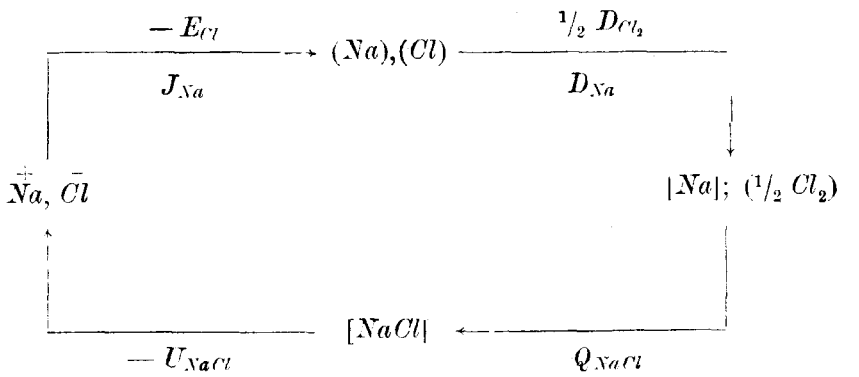
Так как начальные и конечные результаты обоих процессов те же, количество затраченной энергии в обоих процессах должно быть одинаковое, т.-е.

$$J_{Na} - E_{Cl} = U_{NaCl} - D_{Na} - {}^1/_2 D_{Cl_2} - Q_{NaC}. \qquad (1)$$

То же уравнение мы получим, если после 4-й операции второго процесса проделаем еще два: 5) $\overset{+}{Na} = (Na) + J_{Na}$; 6) $\overset{-}{Cl} = (Cl) + e - E_{Cl}$.

В этом случае исходные вещества процесса (Na) и (Cl) те же, что и окончательные. Мы осуществили так называемый круговой процесс, при котором, очевидно, количество затраченной энергии $= 0$. Складывая эффекты всех шести реакций, получаем опять то же уравнение 1.

Борн изображает символически такой круговой процесс так:



Здесь стрелками показано направление процесса, а по обеим сторонам стрелки написаны количества, выделяющейся при каждой стадии процесса энергии.

Этот процесс справедлив для любого соединения MX, где M есть один из металлов первой группы, а X—один из галлоидов (F, Cl, Br, J). Итак:

$$U_{MX} = Q_{MX} + D_M + {}^1/_2 D_{X_2} + J_M - E_X \qquad (1)$$

где U_{MX} — энергия решетки твердой соли $|MX|$

Q_{MX} — теплота реакции $[M]$ с $^1/_2 X_2$ газообразного галлоида

D_M — теплота испарения металла

D_{X_2} — теплота диссоциации двуатомного (X_2) на атомы

J_M — энергия ионизации паров металла (M)

E_X — сродство к электрону атома X, т.-е. энергия, выделяемая при соединении атома X с электроном.

Все эти величины мы будем относить к грамм-атома или грамм-молекулам и выражать в больших каллориях.

Для соединения типа MX_2, где M — один из двухвалентных металлов, а X — галлоид, мы можем составить аналогичный круговой процесс: только здесь войдет еще энергия отрывания электрона от иона $\overset{+}{M}$, которую мы будем обозначать J'_M.

Эта энергия соответствует процессу $\overset{+}{M} = \overset{++}{M} + e - J'_M$

$$\xrightarrow[J_M + J'_M]{-2E_X} (M), (X), (X) \xrightarrow[D_{X_2}]{D_M} |M|:(X_2)$$

$$\overset{++}{M}, \overset{-}{X}, \overset{-}{X} \uparrow$$

$$\xrightarrow[-U_{MX_2}]{} [MX_2] \xleftarrow[Q_{MX_2}]{}$$

откуда

$$U_{MX_2} = Q_{MX_2} + D_M + D_{X_2} + (J_M + J'_M) - 2E_X \qquad \text{(II)}$$

Здесь также все величины будем выражать в больших калориях на грамм-молекулу.

Итак, в уравнения (I) и (II) входят шесть величин. Прежде чем проверять, удовлетворяют ли этим уравнениям экспериментальные значения их, покажем, каким образом эти величины получаются из опытных данных и какова точность, с которой они фиксируются.

§ 2. Энергия решетки. Относительно вычисления этой величины в «Успехах Физических Наук», т. III, вып. 1, имеется подробный реферат В. Р. Бурсиана. Поэтому мы ограничимся приведением результатов.

Энергия U, которую нужно затратить, чтобы разрушить одну грамм-молекулу соли (напр. $[NaCl]$) на свободные ионы $\overset{+}{Na}$ и $\overset{-}{Cl}$, согласно цитированному реферату Бурсиана, может быть вычислена, если известно строение кристалла, т.-е. пространственное расположение ионов (которое находится из картин интерференции рентгеновых лучей от данного кристалла) и коэффициенты объемного сжатия кристаллов, получаемых из измерения упругих констант их.

Величины U_{MX} вычислены лишь для небольшого числа кристаллов. Приводим таблицы найденных значений U в больших калориях на грамм-молекулу.

ТАБЛИЦА 1.

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Tl*
F	231	220	210	—		—
Cl	179	182	163	144	156	169
B_2	167	168	155	140	150	163
I	153	158	144	138	141	151

ТАБЛ. 2.

$CaCl_2$	483
$CaBr_2$	454
CaF_2	612
ZnS	753
MgO	828

Надо заметить, однако, что эти значения связаны с большими погрешностями, как в результате ошибок измерения коэффициентов сжимаемости, так и недостатков самого расчета. Особенно это относится к двувалентным соединениям.

§ 3. Теплота диссоциации газов. Определение теплот диссоциации молекул газа или пара является одной из наиболее сложных термохимических задач. Поэтому я позволю себе подробнее остановиться на методах исследования этой величины. Нас, главным образом, будут интересовать теплоты диссоциации молекул H_2, Cl_2, Br_2, J_2 и т. п. простых двухатомных молекул элементов. Поэтому ограничимся пока рассмотрением диссоциации молекул типа X_2. Как известно из теории химических равновесий, при любой температуре, на-ряду с молекулами X_2, имеется некоторое количество разложенных молекул типа X. Реакция $X_2 \rightleftarrows X + X$ всегда имеет место в среде X_2; всегда часть молекул X_2 распадается на атомы, и эти атомы вновь соединяются. Количество молекул X_2 и X в каждый момент определяется отношением скоростей прямой и обратной реакции. Это отношение обозначается через постоянную для каждой реакции величину K, которая является функцией температуры (с повышением температуры равновесие смещается, количество X увеличивается, количество X_2 уменьшается) и концентрации реагирующих молекул.

Согласно закону действия масс, постоянная K связана с концентрациями C (выраженными обыкновенно в грамм-молекулах на кубический дециметр) отдельных составляющих реакцию компонентов. Так, если реакция выражается формулой $n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows m_1 B_1 + m_2 B_2 + \ldots$, то

$$K = \frac{C_{B_1}^{m_1} \cdot C_{B_2}^{m_2} \cdots}{C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \cdots} \tag{2}$$

Здесь C_{B_1}, C_{B_2} и т. д. — концентрация молекул B_1, B_2 и т. д.

Для случая реакции $X_2 \rightleftarrows 2\,X$ согласно формуле (2) имеем

$$K = \frac{C_X^2}{C_{X_2}} \tag{3}$$

Если α есть степень диссоциации X_2, т.-е. отношение числа диссоциированных молекул X_2 к недиссоциированным, то из одной грамм-молекулы X_2, в случае диссоциации, присутствуют только $(1-\alpha)$ грамм-молекулы. Число грамм-молекул X, очевидно, равно 2α. Если V есть объем, занимаемый при данной температуре одной грамм-молекулой пара, то молекулярная концентрация

$$C_{X_2} = \frac{1-\alpha}{V} \quad \text{и} \quad C_X = \frac{2\alpha}{V}.$$

Отсюда согласно (2)

$$K = \frac{4\alpha^2}{V(1-\alpha)} \qquad (4).$$

Таким образом, зная степень диссоциации α, можно вычислить K. Величина же K связана весьма простым образом с энергией D, необходимой для разрыва молекулы X_2 на атомы, т.-е. с искомой теплотой диссоциации; именно

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{D}{RT^2} \qquad (5),$$

где T — абсолютная температура, а R — газовая постоянная, равная 1,98 калории. Если найти экспериментально, как изменяется α при изменении температуры, то, строя график $\ln K - T$, графическим дифференцированием этой кривой можно найти $\frac{D}{RT}$, а значит и D. Однако, обычно, поступают иначе; обозначая через K_1 значение K при температуре T_1. и через K_2 — при T_2, получаем, интегрируя (5), $\ln K_1 = -\frac{D}{RT_1} + B$ и $\ln K_2 = -\frac{D}{RT} + B$; вычитая, имеем

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{D}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

откуда

$$D = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_1}{K_2} \qquad (6).$$

Если заменить натуральный логарифм десятичным и подставить значение $R = 1{,}98$, получаем

$$D = \frac{4{,}571 \cdot T_1T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{K_1}{K_2}, \qquad (7)$$

при чем D будет выражаться при этом в малых калориях на грамм-молекулу X_2. Величина D почти не меняется с температурой. Поэтому, подставив наблюденные K_1 и K_2 для разных T_1 и T_2 в формулу (7), мы должны получать всегда одну и ту же величину D. Это является хорошей проверкой правильности наблюдений. В первых измерениях α определялась по изменению давления газа или пара с повышением температуры. Дело в том, что в случае реакции $X_2 \rightleftarrows X + X$ — количество молекул возрастает, так как вместо одной молекулы X_2 появляются две. Поэтому давление будет возрастать сильнее, чем это полагается по уравнению состояния газа X_2. Отсюда по этим отклонениям можно определить α, а следовательно, и K. Однако за исключением J_2 и Br_2 все остальные простые газы, интересующие нас, обладают большой величиной D и соответственно весьма малой диссоциацией при

не очень высоких температурах. Так, напр., для H_2 величина α при 2115° С составляет 0,0035. Экспериментирование при столь высоких температурах представляет весьма большие трудности, поэтому были придуманы специальные методы для нахождения α, из которых я укажу лишь один.

Как известно, смесь хлора и водорода под действием искры соединяется со взрывом. Реакция проходит почти мгновенно по всей смеси. При этом выделяющаяся энергия нагревает мгновенно смесь до весьма высокой температуры, которая потом быстро спадает из-за теплопроводности. Однако, этого короткого времени достаточно, чтобы установилось равновесие, соответствующее закону действия масс. Производя взрыв в смеси, состоящей из $^1/_2$ грамм-молекулы H_2 и $[^1/_2 + (mi)]$ грамм-молекул Cl_2, мы получим после взрыва 1 грамм-молекулу HCl и mi грамм-молекул Cl_2. Тепло, выделяющееся при реакции $^1/_2 H_2 + {}^1/_2 Cl_2 = HCl$, равно 22000 малых калорий; если через ΔT мы назовем разность $T_e - T_a$, где T_e — максимальная температура смеси, а T_a — ее начальная температура, то имеем калориметрическое уравнение

$$22000 = \Delta T[C_{HCl} + (mi)\, C_{Cl_2}], \tag{8}$$

где C_{HCl} и C_{Cl_2} суть молекулярные теплоемкости HCl и Cl_2. Таким путем, определяя ΔT при различных mi Cl_2, можно измерить теплоемкости HCl и Cl_2.

Однако уравнение (8) справедливо лишь до тех температур T, до которых диссоциации Cl_2 и HCl ничтожны. Когда же диссоциация делается заметной, то часть выделяющегося тепла затрачивается на разрывание на атомы молекул HCl и Cl_2; если эту теплоту обозначить через D_{HCl} и D_{Cl_2}, а степень диссоциации при температуре T через β и α, то вместо уравнения (8) получаем

$$22000 = \Delta T[C_{HCl} + (mi)\, C_{Cl_2}] + D_{HCl}\beta + (mi)\, D_{Cl}\, \alpha. \tag{9}$$

Однако, D_{HCl} есть величина сравнительно с D_{Cl_2} весьма большая, и, потому, β (которая, согласно формуле (5), зависит от D, как $e^{-\frac{D}{kT}}$) есть величина ничтожно малая сравнительно с α. Поэтому величиной $D_{HCl}\,\beta$ можно пренебречь. Тогда для определения $D_{Cl_2}\alpha$ имеем уравнение

$$D_{Cl}\, \alpha = \frac{22000 - \Delta T(C_{HCl} + mi\, C_{Cl_2})}{mi}. \tag{9}$$

При разных mi мы, очевидно, будем получать различные ΔT и T_e. Таким образом мы узнаем зависимость $D_{Cl_2}\alpha$ от T_e. Соединяя это с уравнениями (4) и (7), получаем еще одно условие, связывающее α и D_{Cl_2} при различных T_e.

$$D_{Cl_2} = \frac{4{,}571\; T_{e_1} \cdot T_{e_2}}{T_{e_1} - T_{e_2}} \lg \frac{\alpha_1^2 (1 - \alpha_2)\, mi_1 (1 + mi_2)}{\alpha_2^2 (1 - \alpha_1)\, mi_2 (1 + mi_1)}. \tag{10}$$

при условии постоянства давления смеси в начале обоих опытов. Таким образом каждая пара наблюдений T_e дает три уравнения с тремя неизвестными α_1, α_2 и D. Так как D есть величина, почти не зависящая от температуры, то постоянство вычисленных из разных пар опытов D является критерием правильности эксперимента. Остается указать, каким образом измеряется T_e. Мембранным манометром, показания которого следуют за изменением давления через 0,02 *сек.* измеряется максимальное давление в смеси в момент взрыва. Зная начальные T_a и давление, можно определить из уравнения Клапейрона или, точнее, из уравнения ван дер Ваальса максимальную температуру T_e. Изменениями давления, связанными с диссоциацией, можно при малых диссоциациях пренебречь.

Можно, впрочем, и их принять во внимание. Это прибавит к системе уравнений (10) и (9) еще одно, связывающее неизвестную T_e с α, т.-е. получится для пары опытов, не три, а пять уравнений с пятью неизвестными

$$T_{e_1}, T_{e_2}, \alpha_1, \alpha_2 \text{ и } D.$$

Этот метод был разработан Нернстом и его учениками. Недавно (ZS. f. Elektrochemie. B. 30, p. 36 и 49 — 1924 год) этот метод был блестяще применен учеником Нернста. Фолем (M. Voll) к определению теплот диссоциации Cl_2 и H_2. Особенно затруднительно было работать с H_2, так как соответствующая ему D_{H_2} весьма велика и, потому, приходится принимать во внимание диссоциации $2HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2$, а также и диссоциации получающегося при этом разложении Cl_2. Для этого Фоль делал взрывы смеси: 1) H_2 и Cl_2 с избытком H_2 и 2) в смеси H_2, Cl_2 и HCl. Это дало ему возможность составить нужное число уравнений и определить диссоциацию H_2.

Между прочем величину D_{H_2} можно определить как разность между потенциалом ионизации H_2 и H (см. Усп. Физ. Наук. т. III, стр. 467).

Приводим таблицу для D_H и D_{Cl} по разным методам:

ТАБЛИЦА 3.

H_2	ионизационный метод	81300
	теплопроводность при малых давлениях	84000
	метод взрыва	95000
Cl_2	метод взрыва 1.	54000
	» » 2.	56000

Повидимому, наиболее надежным надо считать последнее число.

Нужно заметить, что измерения теплот диссоциации прочных соединений, даже по изложенному выше методу взрыва, связаны с таким количеством предположений и затруднений, что точность в определении этих величин невелика. Для D_H мы примем величину 94 ± 10 бол. калор., для $D_{Cl_2} = 54 \pm 5$ бол. калор.

Приводим таблицу теплот диссоциаций простых газов и паров.

ТАБЛИЦА 4.

Газ пар.	D в. бол. кал на 1 гр.-мол.
$H_2 = 2H$	94 ± 10
$Cl_2 = 2Cl$	54 ± 5
$Br_2 = 2Br$	46 ± 5
$J_2 = 2J$	36 ± 2
$S_2 = 2S$	104

§ 4. Потенциалы ионизации металлических паров. В моей статье «Потенциалы свечения и ионизации» были изложены методы определения первого потенциала ионизации металлических паров. Работа отрывания одного электрона от атома выражается через потенциал ионизации V, как $\frac{V_J e}{300}$, где V_J — потенциал ионизации, выраженный в вольтах, e—заряд электрона, равный $5{,}77 \times 10^{-10}$ $CGSE$. Для ионизации одного грамм-атома энергия будет, очевидно, в N раз больше, где N число Авогадро, т.-е. число атомов, в грамм-атоме, равное $60{,}6 \times 10^{23}$. Итак, энергия ионизации $J_M = \frac{Ne}{300} V_J$ эргов или $\frac{Ne}{4{,}184 \times 10^7 \times 300} V_J$ мал. кал. Так как $Ne = 96540$ кулонов $= 96540 \times 3 \times 10^9$ $CGSE$, $J_M = 23{,}07 \times 10^3 \times V_J$ мал. кал. $= 23{,}07 \times V_J$ бол. кал. Приближенно будем считать, что 1 вольт соответствует 23 бол. кал. J_M есть теплота, которую необходимо затратить на реакцию $M = M + e$. Как это указано в цитированном реферате, величины V_J можно с очень большой точностью находить из оптических данных, именно из значения частоты ν_0 границы спектра. Эта частота, весьма точно определяемая оптиками, связана с величиной потенциала ионизации V_J соотношением $h\nu_0 = \frac{V_J e}{300}$. Величина второго потенциала ионизации V'_J, соответствующая вырыванию второго периферического электрона, когда первый уже удален, т.-е. потенциал, определяющий энергию удаления электрона от ионизованного однократно атома, непосредственно не была измерена до сего времени. Однако, Пашен (F. Paschen) и Фоулер (Fowler), наблюдая спектр щелочно-земельных металлов при сильном разряде, нашли, кроме обычного линейчатого спектра данного металла, накладывающийся на него другой, также правильно образованный по своим сериальным законам. Все данные, в которые мы не будем сейчас входить, заставляли думать, что этот второй линейчатый спектр испускается ионизованными атомами металла. Тогда из граничной частоты ν'_0 этого спектра можно было вычислить V'_J — потенциал ионизации иона M простого

лагая, что и в этом случае справедлива формула $\frac{V'_J e}{300} = h\nu'_g$. V'_J оказались для всех щелочно-земельных металлов почти точно вдвое больше V_J. Ниже мы приведем найденные значения. Однако, не для всех щелочно-земельных металлов удалось найти эту величину. Так для $\overset{+}{H}_g$ она не была определена.

Представляло существенный интерес найти метод непосредственного определения величины V'_J для того, чтобы 1) проверить правильность формулы $h\nu'_g = \frac{eV'_J}{300}$ или, вернее, чтобы проверить правильность предположения, что спектр, найденный Пашеном, действительно испускает ион M и 2) чтобы иметь возможность измерять величину V'_J для тех металлов, для которых она не найдена оптически.

Недавно такой метод был разработан в моей лаборатории в Физико-Техническом Рентгеновском Институте (в Ленинграде). Этот метод давал возможность определить все возможные потенциалы ионизации, как первый, соответствующий удалению первого валентного электрона от атома, так и последующие, соответствующие удалению второго электрона от однократного иона и третьего валентного электрона от двукратного иона (в случаях трехвалентных металлов).

ТАБЛИЦА 5.

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Ba*	*Zn*	*Cd*	*Hg*	*Al*	*Tl*	*Pb*
J_M	123.1	117,5	99	95,5	89	174,3	139	129,8	118,8	215	205	239	136,5	140	182
J'_M	—	—	—	—	—	344	271	251	228	451	429	462	440	445	
J''_M	—	—		—		—	—	—	—	—	—	—	650	649	—

Кроме того $J_{Ag} = 173$, $J_{Cu} = 176{,}7$.

§ 5. Сродство к электрону. Это понятие впервые было введено Франком (J. Franck) после его работ над подвижностями отрицательных ионов в различных газах и над тушением флюоресценции ртутного пара при размешивании его другими газами.

Скорость, которую ионы приобретают в поле с напряжением одного вольта на сантиметр, называется подвижностью u. Подвижность иона, очевидно, тем меньше, чем больше сопротивление газа его движению; действительно, был установлен закон up=const. Отношение подвижности положительного иона к подвижности отрицательного иона очень близко к единице, абсолютные же значения этих величин (всегда порядка 1—6 *см/сек* при поле в 1 *вольт/см*) показывает, что газовый ион представляет собой частицу молекулярных размеров. Вопрос о том, представляет ли

собою ион одну молекулу, заряженную положительным или отрицательным зарядом или же целый конгломерат молекул, до сих пор не разрешен окончательно, хотя все последние опыты, как будто, заставляют склоняться к первой точке зрения. При очень малых давлениях было обнаружено появление двух групп отрицательных ионов; одни—с нормальным значением подвижности, соответствующей закону $up = \text{const}$, другие — с подвижностью, во много сотен раз превышающей нормальное значение. Чем меньше давление, тем больше количество ионов второй группы и меньше ионов первой. Для различных газов давление, при котором начинает преобладать вторая группа ионов, различно. Величина подвижности анормальных ионов оказалась весьма близкой к вычисленной величине подвижности свободных электронов. Все данные говорят за следующую картину явления. Начальная стадия отрицательного иона — это электронное состояние: всегда, при всякой ионизации (исключая редкие случаи ионизации электролитического характера, о которой речь будет ниже) отрицательный заряд появляется в виде электрона. Находясь в среде молекул, электрон после ряда столкновений соединяется с молекулой газа, образуя нормальный отрицательный ион. Чем меньше давление, т.-е. чем меньше число столкновений электрона с молекулами, тем медленнее идет реакция соединения электрона с молекулой. Таким образом, при малых давлениях электрон может весь путь в измерительном приборе пройти в электронном состоянии, и при этих давлениях мы, очевидно, получим анормально большие подвижности, которые, и наблюдаются, для отрицательных ионов. В случае положительных ионов, которые, как известно, всегда в первый момент возникновения появляются в виде атомов, лишенных одного или нескольких электронов, такого рода явления ненормально больших подвижностей не должны наблюдаться, что находится в согласии с опытными данными. Как мы указали, в различных газах давления, при которых появляются в большом количестве свободные электроны, различны. Это означает, что скорость соединения электронов с молекулой, скорость реакции $M + e = \bar{M}$ различна для разных веществ при одинаковых условиях давления и температуры. В таблице 6 приведены данные Лёба (L. Loeb) о среднем числе столкновений n электрона с молекулой, необходимых для образования отрицательного иона.

ТАБЛИЦА 5.

Газ	n
He, Ne	∞
H_2, N_2	весьма велико
CO_2	$2{,}9 \times 10^6$
N_2O	$1{,}4 \times 10^5$
O_2	$3{,}6 \times 10^3$
Cl_2	меньше 240.

Совершенно явно бросается в глаза тот факт, что число столкновений, необходимых для соединения, уменьшается с увеличением электроотрицательных или кислотных свойств молекулы. В благородных газах $n=\infty$ — электрон вообще не соединяется с молекулой; водород и азот обладают очень большим n, но не бесконечным; нам известно, что водород, будучи элементом электроположительным, все же входит в определенное соединение с металлами; азот, как известно, элемент нейтральный, занимающий среднее место в таблице. Кислород есть уже электроотрицательный элемент, легко соединяющийся с металлами; NO_2, CO_2 — это соединение с кислотными свойствами для них еще, меньше. Наконец, наименьшим значением обладают галоиды в соответствии с их резко выраженными электроотрицательными свойствами. Соли галоидов, будучи растворены в воде, всегда распадаются на положительный ион металла и отрицательный ион галоида.

Вот эту способность молекулы входить в соединение с электроном Франк назвал сродством к электрону, полагая при этом, что мерою сродства может быть скорость реакции $M+e=\bar{M}$. Он же впервые обратил внимание на то обстоятельство, что так определенное сродство к электрону увеличивается с увеличением электроотрицательных свойств молекулы. Однако, уже в самом названии „сродство" звучало желание определить количественно эту величину, как величину теплового эффекта соединения молекулы с электроном. Мы видели в параграфе о диссоциации, что величина этой энергии действительно определяет собой равновесное состояние между $\bar{M}$ и e в случае реакции $M+e=\bar{M}$, но этого отнюдь нельзя сказать относительно величины скорости реакции в стадиях далеких от равновесия, когда практически реакция идет в одну сторону. Чем определяется скорость реакции, активность, какова роль катализаторов—это вопросы, не разрешенные химией. Можно было только предположить, принимая во внимание параллельность хода между скоростью реакции $M+e=\bar{M}$ и электроотрицательными свойствами M, что для этой данной реакции скорости тем больше, чем больше ее тепловой эффект E. Такую точку зрения подтвердили измерения подвижности в пламени.

Можно было думать, что внутри пламени действительно имеются условия равновесия между молекулярными ионами и электронами, т.-е. имеет место обратимая реакция $M+e \rightleftarrows \bar{M}$; электроны то соединяются с M, то под действием температуры ион распадается на молекулу плюс свободный электрон. Согласно закону действия масс $\frac{C_e C_M}{C_{\bar{M}}}$ пропорционально $e^{-\frac{E}{kT}}$, т.-е. число свободных электронов C_e пропорционально $e^{-\frac{E}{kT}}$, где E—тепловой эффект реакции. Мы видим, что чем больше T, тем больше C_e. Действительно, измерение подвижности в пламени показало,

что при имеющихся там температурах большинство отрицательных носителей электричества находится в электронном состоянии (подвижность порядка $10^4 \frac{см}{сек}$). Примешивая к пламени небольшое количество паров галоидов, Франк показал, что подвижность отрицательных ионов принимает нормальное значение во много сотен раз меньшее. Концентрация свободных электронов падает почти до 0. Так как T остается прежним, то это явление означает, что величина E для галоидов во много раз превышает E для других газов, что находится в соответствии с изложенными ниже данными.

Франк привел целый ряд физических явлений, которые указывали на стремление некоторых атомов и молекул захватить электрон. При этом оказалось, что классификация молекул по величине этого стремления захватить электрон всегда совпадала с указанным выше рядом возрастающих электроотрицательных свойств. Но все эти явления, качественно подтверждая основную мысль Франка, не давали ему возможности хоть каким нибудь косвенным путем определить количественно величину E. Кроме того все эти явления касаются абсорбции электрона молекулой. Желательно же было найти величину E для атома.

§ 6. Оптический метод определения сродства к электрону. Следующие рассуждения легли в основу определения величины E. Соединяясь с нейтральным атомом, электрон органически входит в атомную систему, обращаясь, подобно другим электронам, по какой-то устойчивой орбите. При этом его энергия [1]) выражается величиной $-W_1$. Если его энергия до соединения была равной 0, то при процессе соединения выделяется энергия $0-(-W_1)=W_1$. По мнению Франка такой процесс ничем по существу не отличается от процесса соединения с атомионом, где, как мы видели [2]), эта энергия переходит в лучистую, частота которой ν_g связана с энергией W_1 соотношением $h\nu_g = W_J = \frac{e V_J}{300}$, где V_J — потенциал ионизации атома, а ν_g - частота, соответствующая границе спектра элемента. Одно только отличие видит Франк в этих двух процессах. Как известно при соединении электрона с атомионом испускается весь спектр элемента, а не одна только граничная линия спектра. Это связано с тем обстоятельством, что кроме устойчивой орбиты с энергией W_1 есть еще целый ряд орбит с энергиями W_2, W_3 и т. п., и электрон при переходе из бесконечности на первую орбиту может остановится и на ряде промежуточных.

В случае соединения электрона с нейтральным атомом, поле которого убывает с расстоянием гораздо быстрее, чем обратно пропор-

[1]) См. мою цитированную статью: «Потенциалы ионизации и потенциалы сечения газов и паров».

[2]) См. там же.

ционально второй степени расстояния. Франк полагает, что орбиты эти столь тесно расположены, что электрон всегда непосредственно переходит на первую нормальную орбиту и испускает спектр, состоящий лишь из одной граничной линии, определяющейся соотношением $h\nu_0 = W_1 = \frac{eE}{300}$, где E есть сродство к электрону, выраженное в вольтах.

Далее Франк полагает, что если энергия электрона до его соединения с атомом была $\frac{1}{2}mv^2$, т.-е., если он двигался со скоростью v, то при соединении его с атомом вся потерянная энергия $= \frac{1}{2}mv^2 - (-W_1) = \frac{1}{2}mv^2 + W_1 = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{eE}{300}$ выделится в виде монохроматического излучения, частота которого определяется соотношением $\frac{1}{2}mv^2 + \frac{eE}{300} = h\nu$. Это означало бы, что за границей спектра элемента $\nu_0 = \frac{eV_J}{300h}$, можно было бы наблюдать сплошной спектр, соответствующий разным начальным скоростям электронов перед их рекомбинацией с атомионом. Т. к. в гейслеровой трубке и дуге, где обычно наблюдаются спектры, электроны под действием электрического поля могут обладать заметными скоростями, подобное явление должно было бы иметь место. Однако, сколько мне известно, до сего времени не производилось опытов с целью выяснить это обстоятельство. Зато наблюдалось другое явление,— повидимому, подтверждающее изложенную точку зрения. При освещении пара светом частотой ν_0, наблюдалась ионизация его, как и следовало ожидать, т. к. поглощение кванта $h\nu_0$ соответствует приобретению электроном энергии V_J вольт, т.-е. как раз той, которая необходима для ионизации. Оказалось, что освещение пара светом частоты $\nu > \nu_0$ также вызывает столь же эффективную ионизацию, указывающую, что квант $h\nu$ также целиком может быть поглощен электроном, при чем энергия оторванного электрона $\frac{1}{2}mv^2$ делается $= h\nu - h\nu_0$. Если квант может целиком быть поглощен электроном и преобразован в его кинетическую энергию, то, вероятно, возможен и обратный процесс перехода кинетической энергии электрона $\frac{1}{2}mv^2 + \frac{eV_J}{300}$ в энергию одного светового кванта.

Итак, при соединении электронов, обладающих различными скоростями, с нейтральными атомами, обладающими сродством к электрону, должен испускаться сплошной спектр с резкой границей $\nu_0 = \frac{eE}{300h}$ со стороны длинных волн. От этой границы в сторону коротких волн тянется сплошной спектр, при чем распределение интенсивности в нем должно соответствовать распределению энергии $\frac{1}{2}mv^2$ между электронами, входящими в соединение с атомами.

Разбирая данные Штейбинга (Steubing) о спектре иода, Франк обратил внимание, что там есть участок сплошного спектра, имеющий резкую границу со стороны малых частот при $\lambda = 4400$ Å. Надо сказать, что молекулярный спектр иода столь сложен, отдельные линии составляющие полосы, так близко расположены друг к другу, что, в случае недостаточно большой разрешающей силы спектрографа, все полосы представляются участками сплошного спектра. Однако, Штейбинг пользовался столь хорошими оптическими приборами, что это позволяло думать, что найденный им участок сплошного спектра действительно не состоит из близко друг к другу расположенных линий. Наблюдения свои Штейбинг производил в гейслеровой трубке, наполненной парами иода. Он обратил внимание на тот факт, что сплошной участок спектра делается ярче при повышении температуры трубки.

В трубке при интенсивном разряде всегда часть иода диссоциирована на атомы; поэтому можно было приписать этот сплошной спектр атомам, а не молекулам иода, что подтверждалось, главным образом, увеличением яркости этого спектра с повышением температуры и, следовательно, с увеличением числа атомов иода из за его диссоциации (при 500° приблизительно половина молекул иода находится в состоянии атомном).

Это последнее обстоятельство, в соединении с резкостью границы со стороны малых частот, привело Франка к мысли, что этот сплошной спектр есть спектр сродства к электрону. Он нашел по формуле $h\nu = \frac{eE}{300}$, $E = 9{,}6$ вольта или 59 калорий.

Однако Герлах и Громан (W. Gehrlach und Frl. Gromann), производя в 1923 г. подробное исследование спектра иода, обнаружили:

1) При уменьшенных давлениях иода порядка 10^{-3} мм интенсивность сплошного участка при 4800 Å убывает вместе с убыванием яркости всего полосатого молекулярного спектра, хотя яркость линейчатого спектра испускания атомного иода возрастает. Это указывает на связь между сплошным спектром и молекулярным полосатым спектром и на отсутствие связи со спектром атомным.

2) Увеличение температуры до 800° понижает интенсивность полосатого спектра в зеленой и красной части, но одновременно повышает интенсивность полос ультра-фиолетовых, также соответствующих молекулам, так что увеличение яркости сплошного участка при 4800 Å может быть обусловлено просто перераспределением энергии в спектре молекулы в смысле увеличения энергии, приходящейся на большие частоты, и не может считаться доказательством, что этот сплошной участок испускается атомным иодом. При температуре больше 1000° интенсивность сплошного участка при 4800 Å уменьшается.

3) Резкость границы при 4800 Å оказалась иллюзорной, связанной с особым характером поглощения света фотографическими пластинками, употреблявшимися Штейбингом. Граница оказалась совсем не такой резкой при более тщательном рассмотрении вопроса. В значительной степени резкость эта обуславливалась также тем, что как раз здесь начинается одна из полос, накладывающихся на этот сплошной участок спектра. Эти результаты делали весьма мало вероятным предположение Франка и найденную им величину E.

Однако, Герлах и Громан несколько дальше в ультра-фиолетовой области спектра нашли короткий участок сплошного спектра с резкой границей при $\lambda = 3460$ Å. Этот участок спектра обладал свойствами, совершенно отличными от свойств всего полосатого спектра и, повидимому, действительно вызывался испусканием атомов иода.

Основания для такого заключения следующие:

1) Этот участок при $\lambda = 3460$ Å остается относительно ярким при самых низких давлениях, когда весь полосатый спектр и участок сплошного при $\lambda = 4800$ Å почти пропадает, и вся энергия переходит в линейчатый спектр атомного иода.

2) При повышении температуры до 1300° С интенсивность этого участка непрерывно растет, обнаруживая явную связь с диссоциацией иода на атомы.

3) Граница этого участка со стороны малых частот (при 3460 Å) обнаруживает крайнюю резкость при самом тщательном исследовании. Все эти обстоятельства заставили Герлаха и Громан притти к заключению, что именно этот участок сплошного спектра вызывается сродством к электрону. Для величины E они находят 3,55 вольта или 81,82 ± 0.2 бол. кал. на грам-матом.

Ангерер, исследуя спектр хлора, также обнаружил там участок сплошного спектра с резкой границей и нашел, что $E = 89$ бол. кал.

Надо, однако, заметить, что до тех пор, пока не удастся наблюдать спектра сродства к электрону в чистых условиях, при отсутствии ионизации и испускания полосатого и линейчатого спектра, нельзя быть уверенным, что найденные участки спектра действительно вызываются явлением соединения электрона с атомом, а не относятся к испускам ионизованных атомов и молекул иода. Ведь известно, что даже пары металлов в некоторых температурных условиях испускают сплошные спектры.

§ 7. Вычисление сродства к электрону из потенциалов ионизации *HCl* *HBr* и *HJ*. В моей предыдущей статье (в „Усп. Физич. Наук") я приводил данные для потенциалов ионизации *HCl*, *HBr* и *HJ*, полученные Книппингом (Knipping). Значения этих потенциалов должны быть уменьшены на 0,7 вольта по той причине,

что измерения, проделанные в том же приборе, в гелии дали потенциал ионизации на 0,7 вольта больший, чем вычисленный из границы спектра V_θ гелия, найденный Лайманом (Lymann).

Вводя эту поправку и переводя в большие калории, получаем $J_{HCl} = 316$ больших калорий $J_{HBr} = 302$ больш. кал., $J_{HI} = 293$ бол. кал.

Как было указано в предыдущей статье, Книппинг полагал, что при ионизации гетерополярных соединений типа солей и кислот молекула распадается электролитически по формуле $HCl = \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl}$. Надо заметить впрочем, что до последнего времени наблюдали, что ионизация газа всегда заключается в отщеплении от молекулы свободного электрона, а не атома, заряженного отрицательно.

Впрочем заметим, что большинство исследований велось всегда в газах гомеополярного типа, где нельзя было ожидать электролитического распада молекулы при ионизации.

В положительных лучах (правда при крайне сильных напряжениях) Томсон наблюдал заряженные отрицательно осколки молекул. Таким образом нет ничего противоречащего опыту в предположении Книппинга. В самое последнее время мною и моими сотрудниками был проделан ряд опытов, доказывающих возможность электролитического распада молекулы при бомбардировании ее медленными электронами.

Нами были исследованы ионизационные потенциалы паров $Hg\ J_2$ Мы нашли для $Hg\ J_2$ потенциал ионизации V_J в 10,5 вольт, и второй V'_J 25,5 вольта. Затем в особом приборе мы исследовали, какого рода отрицательные ионы появляются при такой ионизации. Это мы узнавали, определяя массу ионов по отклонению в магнитном поле. Оказалось, что эти ионы являются атомами иода, заряженными одним отрицательным зарядом. Эти ионы появлялись при энергии бомбардирующих электронов в 11 вольт, что находилось в соответствии с найденным другим методом потенциалом ионизации $V_J = 10{,}5$ вольт.

В парах $Hg\ Cl_2$ мы нашли, что отрицательные ионы являются атомами хлора, заряженными одним зарядом. Число $\overset{-}{Cl}$ сильно увеличивалось при энергии бомбардирующих электронов, равной 25 вольтам, что, видимо, указывало на существование двух типов ионизации, связанных с появлением J. Это второе число близко совпадает со вторым потенциалом ионизации, найденным нами в парах $Hg\ J_2 = 25{,}5$ вольт. Повидимому здесь имеют место два типа разложения

$$1)\ Hg\ J_2 = \overset{+}{Hg} + \overset{-}{J} + J \text{ и } 2)\ Hg\ J_2 = \overset{+}{Hg} + \overset{-}{J} + \overset{-}{J}$$

Таким образом было непосредственно доказано, что в гетерополярном соединении типа $Hg\ J_2$ ионизация имеет электролитический характер.

Все сказанное делает весьма вероятным предположение Книппинга о характера ионизации HCl, HBr и HJ. Если же это так,

го, составляя круговой процесс Борна и пользуясь формулой (1), получаем

$$J_{HCl} = Q_{HCl} + \frac{1}{2} D_{H_2} + \frac{1}{2} D_{J_2} + J_H - E_J, \text{ откуда } E_{Cl} = (J_{HCl} - Q_{HCl} - \frac{1}{2} D_{Cl} - \frac{1}{2} D_{J_2} - J_H) = 86 \text{ бол. кал.},$$

т.-е. число, весьма близко совпадающее с тем, что получено было из сродства к электрону. Составляя соответственно уравнение для HCl и HBr получаем $E_{Br} = 93$, $E_{Cl} = 94{,}5$; так как в величинах D_{H_2}, D_X и J_{HX} ошибка вполне может достигать нескольких калорий, то совпадение оптических данных следует считать превосходным.

Поэтому в дальнейшем будем пользоваться оптическими данными для E, помечая $E_{Cl} = 89$, $E_J = 82$; для брома же применено число на 1 меньшее, чем для хлора, т.-е. 88.

§ 8. Проверка основного уравнения и вычисление „U" из химических и ионизационных данных. Теперь мы имеем все данные для проверки основных уравнений кругового процесса Борна (ур-ие I и II) для солей типа MX и MX_2, где M есть один из металлов первой или второй группы, а X—один из галоидов, исключая F, для которого неизвестно сродство.

Для соединений MX имеем:

$$U_{MX} = Q_{MX} + D_M + \frac{1}{2} D_X + J_M - E_X \text{ и } U_{MX_2} = Q_{MX_2} + D_M + D_X - J_M + J'_M - 2E_X$$

Приводим вычисленные по этим формулам U_{MX} и U_{MX_2}, а также разности Δ между этими числами и значениями U, вычисленные Борном из сжимаемости, приведенными в таблицах 8 и 9.

ТАБЛИЦА 7.

	Li		Na		K		Rb		Cs		Cu		Ag	
	U	Δ	U	Δ	U	Δ	U	Δ	U	Δ	U	Δ	U	Δ
Cl	205	26	181	1	165	2	160	16	154	2	232	—	205	
Br	191	24	169	1	154	1	150	10	145	5	223	—	198	
J	176	23	156	2	143	1	139	11	135	6	220	—	192	

	Mg	Δ	Ca	Δ	Sr	Δ	Ba	Δ	Zr	Δ	Cd	
Cl_2	597		513	30	489		452	—	676	—	635	—
Br_2	567	—	513	30	462	—	430		654	—	617	—
J_2	540	—	459	35	436	—	403		638		601	—

Как видно из таблиц, систематическое расхождение имеет место лишь для солей лития и двувалентной соли Ca. Постоянство величин Δ для всех солей Li и Ca указывают, что в вычисления Борна вкралась

систематическая ошибка. И это немудрено. Ион лития, в противоположность остальным ионам, окружен всего двумя электронами. Поэтому, его поле далеко от сферической симметрии. Во всех других ионах внешних электронов восемь, они довольно равномерно заполняют сферический объем, что дает основание предполагать, что поле этих ионов весьма близко к полю центральных сил. Поэтому, вычисления Борна для Li, весьма возможно, связаны с большей погрешностью. Что касается двувалентных солей Ca, то их двойной заряд также делает более сложным все расчеты. Для солей Rb расхождение доходит до 10%.

Как видно величина Δ достигает 15% для солей Li 10% для $RbCl$ и RbB_2, 6% для солей Ca, 4% для солей Cs и 1% для солей K и Na. Так как именно для солей K и Na вычисления Борна и исходные значения коэффициентов упругости наиболее точны, совпадение до 1% для солей этих металлов особенно ценно и доказывает правильность теоретических представлений, положенных в основу кругового процесса Борна и количественных значений величин, входящих в него.

§ 9. Вычисление сродства к электрону атома S и энергии решеток типа M_2O, MO, MS, M_2S, MF и MF_2. Принимая во внимание, что энергия U солей Na оказалась удовлетворяющей круговому процессу Борна с точностью до 1%, можно было думать, что с той же точностью вычислена Борном и энергия NaF и KF. Тогда из уравнения (1), подставляя туда величину U из табл. 7, получаем для разности $E_F - \frac{1}{2} D_{F_2} = 35{,}4$ из U_{NaF} и $E_F - \frac{1}{2} D_F = 214$. В виду того, что данные для NaF надежнее, мы сохраним, как это делает Гримм, значение 35,4, приняв однако за предел погрешности ± 15 калорий; итак $E_F - \frac{1}{2} D_{F_2} = 35{,}4 \pm 15$ Cal.

Подобным же образом вычисляются величины $E_0 - \frac{1}{2} D_0$ для кислорода. Здесь, однако, надо иметь в виду, что, из-за двувалентности кислорода, в круговом процессе к нему присоединяется не один, но два электрона, так что E_0 есть энергия, выделяющаяся при присоединении двух электронов к атому кислорода.

Исходным пунктом вычисления является вычисленная Борном и Борман энергия решетки окиси магния: $U_{MgO} = 828$ бол. калорий, откуда из уравнения кругового процесса: $U_{MgO} = Q_{MgO} + D_{Mg} + \frac{1}{2} D_O + J_{Mg} + J'_{Mg} - E_0$, найдем $E_0 - \frac{1}{2} D_0 = -118 \pm 31$ Cal.

Величина $E - \frac{1}{2} D_0$ отрицательна. Это означает, что теплота диссоциации кислорода D_0 на 118 калорий превышает величину удвоенного сродства атома O к двум электронам.

То же можно было сделать для серы, т. к. Борн и Борман дали значение U для цинковой обманки $ZnS = 753$. Здесь величина $E_S - \frac{1}{2}D_S = 4 \pm 15$ бол. кал., однако, принимая во внимание, величина D_S для паров серы известна ($= 104$ бол. кал.), здесь можно пойти дальше и вычислить величину E_S, которая $= 56 \pm 15$ бол. кал. Такая энергия выделяется при соединении двух электронов с атомом серы.

Зная значение $E - \frac{1}{2}D$ для S и O можно вычислить энергии решеток типа MO и MS, где M—металл второй группы, и типа M_2O и M_2S, где M — металл первой группы. Для этого последнего случая уравнение кругового процесса напишется так: $U_{M_2O} = Q_{M_2O} + 2D_M + \frac{1}{2}D_0 + 2J_M - E_0$ и аналогично для S.

Таким образом Гримм вычисляет энергию U для соединений MF, MF_2, M_2O, MO, M_2S и MS

ТАБЛИЦА 8.

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Cu*	*Ag*
F	254	220	196	188	180	257	224

	Li_2	Na_2	K_2	Rb_2	Cs_2	Cu_2	Ag_2
S	—	387	342	330	—	549	486
O	607	506	449	434	419	676	597

	Mg	*Ca*	*Sr*	*Ba*	*Zn*	
F_2	708	614	583	539	845	—
O	827	691	659	621	905	846
S	656	546	524	490	753	709

§ 10. Ионизация паров солей. Потенциалы ионизации паров солей до сего времени не измерялись. Между тем, как будет показано ниже, эти величины имеют очень большое значение для рассматриваемого вопроса.

В Физико-Технич. рентгеновском институте под моим руководством были впервые поставлены опыты по определению потенциалов ионизации паров солей типа MX_2 ($HgCl_2$; HgJ_2; $ZnCl_2$; $CdCl_2$). Были обнаружены по два потенциала ионизации для каждой соли, из которых первый примерно в 2,5 раз меньше второго, это указывало на два существенно различных типа ионизации — один связанный, вероятно, с появлением ординарных зарядов, второй — двойных. Этот второй тип ионизации естественнее всего было связать с полным электролитическим распадом молекулы MX_2 на $M^{\cdot\cdot} + \bar{X} + X$. Энергия J_{MX_2}, необходимая для такого разложения будет $U_{MX_2} - D_{MX_2}$.

где D_{MX_2} — теплота сублимации соли MX_2, т.-е. та энергия, которую нужно затратить, чтобы 1 грамм-молекулу соли перевести из твердого состояния в газообразное.

Действительно, мы можем двумя путями разложить 1 грамм-молекулу твердой соли MX_2 на свободные ионы $\overset{+}{M}+\overset{-}{X}+\overset{-}{X}$. Во-первых, мы можем произвести непосредственное разрушение решетки на составляющие ее ионы. На это, по определению, потребуется затрата энергии U_{MX_2} (энергия решетки). Во-вторых мы можем превратить твердую соль в пар, но что потребуется затрата энергии D_{MX_2} и затем уже в парообразном состоянии разложить на те же ионы $\overset{+}{M}+X+\overset{-}{X}$ с затратой энергии J_{MX_2}. Так как начальное и конечное состояние те же, то энергия $U_{MX_2}=$ $=D_{MX_2}+J_{MX_2}$.

Если верно предположение о том, что наблюдаемый нами потенциал ионизации солей MX_2 действительно отвечает разложению $MX_2=M+X+X$, а это весьма вероятно, то мы можем проверить правильность соотношения

$$J_{MX_2}=U_{MX_2}-D_{MX}=Q_{MX_2}+D_M+D_{X_2}+J_M-E_X-2E_X-D_{MX_2} \qquad (a)$$

Это сравнение мы и произведем ниже.

Пока же перейдем к первому потенциалу ионизации наблюдаемому нами. Здесь возможен ряд разложений связанных с появлением однократно заряженных ионов. Наиболее естественные суть

$$1)\ MX_2=\overset{-}{M}+\overset{-}{X}+X,\ \ 2)\ MX_2=MX+\overset{-}{X}\ \text{и}\ 3),\ MX_2=MX_2+I$$

Непосредственно вычислить мы можем лишь энергию необходимую для разложения (1). Поэтому и предположим, что первый потенциал ионизации действительно соответствует этому типу разложения.

Составим круговой процесс типа процесса Борна.

$$\begin{array}{ccc}
(M)+X+X & \xrightarrow[+D_{X_2}]{+D_M} & |M|+X_2 \\
+J_M \uparrow -E_X & & \downarrow Q_{MX_2} \\
 & & |MX_2| \\
\overset{+}{M}+X+X & \xrightarrow{-J_{MX_2}} & \downarrow -D_{MX_2} \\
 & & (MX_2),
\end{array}$$

откуда

$$J_{MX_2}=J_M-E_X+D_M+D_{X_2}+Q_{MX_2}-D_{MX_2}. \qquad (b)$$

Для вычисления правых частей равенства необходимо знать величины D_{MX_2}, непосредственно неизвестные. Однако, по температурам кипения исследуемых солей можно, пользуясь формулами физической химии, вычислить величину D_{MX_2}. Температура кипения солей $ZnCl_2$; $CdCl_2$; $HgCl_2$; HgJ_2; даны в новых таблицах Ландольта и равны соответственно 730° C, 900° C, 307° C и 358° C. Вычисляя соответственные этим температурам кипения теплоты сублимации получаем: $D_{ZnCl_2} = 23$ бол. кал. на гр.-молекулу $D_{CdCl_2} = 26$ б. к., $D_{HgCl_2} = 13$ б. к., $D_{HgJ_2} = 16$ бол. кал.

Вставляя эти числа в уравнения (a) и (b) получаем значение $J^b_{MX_2}$, и $J'^{(b)}_{MX_2}$ (вычисленные). Величины $J^{(H)}_{MX_2}$ и $J'^{(H)}_{MX_2}$, это — выраженные в бол. кал. потенциалы ионизации, наблюдаемые нами непосредственно. Сравнение $J^{(H)}$ и $J^{(b)}$ произведено в таблице (Δ = разность $J^{(H)}$ и $J^{(b)}$).

ТАБЛИЦА 9.

	J^H	J'	Δ	$J'^{(H)}$	$J^{(b)}$	Δ'	$\frac{\Delta}{J}100$	$\frac{\Delta'}{J'}100$
$ZnCl_2$	294	291	3	676	653	23	1%	3,5%
$CdCl_2$	274	269	5	621	609	12	2%	2%
$HgCl_2$	260	259	1	610	633	23	0,5%	3,5%
HgJ_2	244	214	30	587	585	2	14%	0,3%

Так как величины D_M, D_{MX_2}, D_X определяются с точностью не очень большой и колебания в значениях каждой из этих величин в ± 5 б. кал. вполне возможно, то точность определения J^b не превышает ± 15 бол. кал. При определении потенциала ионизации также возможна ошибка $\pm 0{,}3$ вольт $= \pm 8$ бол. кал. Сравнивая эти колебания с величинами Δ и Δ' мы видим, что расхождения между и $J^{(H)}$ и $J^{(b)}$ находятся во всех случаях в пределах возможных погрешностей. Единственным исключением является величина J_{HgJ_2}. Здесь $\Delta = 30$ бол. кал., что выходит за пределы возможных ошибок и показывает, что в этом случае первому потенциалу ионизации HgJ_2 соответствует не разложение $HgI_2 = \overset{+}{Hg} + \overset{-}{J} + J$, но одно из двух других.

Мы можем использовать наши экспериментальные данные и иначе. Именно постулируя, что первые потенциалы ионизации, наблюд. нами, соответствуют разложению $MX_2 = M + \overset{-}{X} + X$ и вторые $MX_2 = \overset{+}{M} + \overset{-}{X} + X$, мы (подобно тому как это сделал Гримм по отношению к найденным Книппингом потенциалам ионизации HCl, HBr, HJ) можем найти величины E_{Cl} и E_J из формул (a) и (b). Для E_{Cl} мы можем получить 6 значений (по 2 из каждой соли). Для E_J — всего одно, т. к. J_{Hg^J} не соответствует разложению (1).

Приводим таблицу

ТАБЛИЦА 10.

E_{cl}	E_{cl}	E_I
85	77	81
83	82	
87	99	

Среднее

E_{cl} 86.

Как видно разница, между полученными нами средним значением E_{cl} и оптическим значением E'_{cl} всего 2 бол. кал., т.-е. 2,4% Значение для E_I всего одно, но оно совпадает с оптическим значением с точностью до 1,2%.