

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СВЕТЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ АТОМА ¹⁾.

Р. Свинне.

Предшественники. Основание системы. Атомный номер и длины периодов. Модели атома. Квантовые числа эллиптических орбит. Квантование ориентации орбит. Периодичность электронных свойств. Главные группы электронов. Подразделение главных групп. Характеристика подгрупп. Завершение подгрупп. Геохимические особенности элементов. Заполнение и ограничение системы. Свойства трансуранов. Заключение.

1. ВВЕДЕНИЕ.

Понятие химического элемента на протяжении эволюции химии неоднократно меняло свое содержание. Классическое понятие химического элемента можно свести к тому, что в данном веществе после любых реакций — если только они происходят в замкнутом пространстве — всегда можно вновь установить некоторый комплекс свойств. Уже на ранних стадиях развития количественной химии возникла мысль, что между этими комплексами свойств должны существовать соотношения. Существенную роль в развитии этих представлений сыграла также физическая гипотеза об атомистической структуре вещества.

В конце XVIII столетия техно-химик И. Б. Рихтер из одного обычного факта (сохранение нейтральности при смешении нейтральных растворов солей) вывел количественное заключение о том, что химические превращения солей, равно как и их образование из кислот и оснований, всегда происходят при сохранении постоянных весовых отношений, равных отношениям их эквивалентных или соединительных весов. Рихтер уже не только высказал предположение, что если расположить эти эквивалентные веса по их величине, то можно установить между ними математические соотношения, но и пошел гораздо дальше: установивши наличность пробелов в найденных им закономерных рядах, он пытался объяснить их существованием еще не открытых веществ. Но он не получил при этом каких-нибудь осязательных успехов. Распространение мысли Рихтера о соединительных весах на любые

¹⁾ Zeitschr. für. Techn. Physik. 1926, № № 4 и 5.

химические соединения было сделано Дальтоном уже в рамках атомистической гипотезы.

Все эти мысли Рихтера сохраняли свое значение в течение дальнейшего развития наших знаний о химических элементах и соотношениях между ними на протяжении всего XIX столетия и вплоть до наших дней. При этом, однако, развитие шло в тесной связи с атомистической теорией — начиная от первых (неточных) относительных атомных весов Дальтона и построенной на них гипотезы Прюта о водороде как первичном веществе вплоть до современной ядерной теории строения атома Резерфорда — Бора. Правда, более точные определения атомных весов Берцелиусом и Стасом на несколько десятилетий дискредитировали гипотезу Прюта. С другой стороны, все больше выяснялись взаимоотношения между физическими свойствами и химическим поведением как различных групп элементов, так и всех их вообще, и вместе с тем мысль о единообразии их строения представлялась все более обоснованной.

2. Основание периодической системы.

В качестве предшественника здесь следует упомянуть Ньюлендса, который на съезде Британской Ассоциации в 1864 году высказал свой закон октав и первый воспользовался порядковым числом или атомным номером элемента. Он расположил элементы, отвлекаясь от отдельных небольших перемещений, просто по величине их эквивалентов, при чем оказалось, что аналогичные элементы располагались одинаковыми рядами, а порядковые числа этих аналогичных элементов, вообще говоря, отличались на семь или на кратное семи. Однако почва еще не была готова. Ньюлендс остался непонятым; после доклада его спросили, не пытался ли он отыскивать закономерности, располагая элементы по начальным буквам их названий.

Большой успех имели Лотар Мейер — с одной стороны, и Д. И. Менделеев с — другой, которые пять лет спустя, независимо друг от друга, установили несколько периодических систем элементов, пользуясь атомными (следовательно, не эквивалентными) весами. Обе эти величины в то время употреблялись в перемежку без особого различия; понятие молекулярного веса было оформлено только к тому времени. Мешало также недостаточное знание валентности многих элементов. Равным образом, признание значения закона Дюлонга и Пти об атомных теплоемкостях и изоморфизма Митчерлиха для вычисления атомных весов только к тому времени сделалось общенаучным достоянием.

Л. Мейер впервые обратил внимание на закономерную смену валентности элементов при их расположении по атомным весам. Впоследствии он принял во внимание также смену физических свойств,

ТАБЛИЦА 1.

332

Р. СВИННЕ

	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV	Группа V	Группа VI	Группа VII	Группа VIII переход- ная к группе I
Типические эле- менты	H = 1, Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	F = 19		
Первый период	Ряд 1	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5
	„ 2	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 50?	V = 51	Cr = 52	Mn = 55
Второй период	„ 3	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80
	„ 4	Rb = 85	Sr = 87	(?Yt = 88?)	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100
Третий период	„ 5	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 128?	I = 127
	„ 6	Cs = 133	Ba = 137	— = 137	Ce = 138?	—	—	—
Четверт. период	„ 7	—	—	—	—	—	—	—
	„ 8	—	—	—	—	Ta = 182	W = 184	—
Пятый период	„ 9	(Au = 197)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—
	„ 10	—	—	—	Th = 232	—	U = 240	—
Высшая соляная окись	R ₂ O	R ₂ O ₂ или RO	R ₂ O ₃	R ₂ O ₄ или RO ₂	R ₂ O ₅	R ₂ O ₆ или RO ₃	R ₂ O ₇	R ₂ O ₈ или RO ₄
Высшее водород- ное соединение .			(RH ₃ ?)	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH	—

его известная кривая атомных объемов оказалась весьма полезной. Однако особенно объемлющее и смелое использование периодичности элементов принадлежит Менделееву. Так, он применял периодический закон для систематики элементов, для определения атомных весов мало исследованных элементов, как индий и уран, для исправления атомных весов в некоторых случаях, как, например, в платиновом семействе, и, наконец, для пополнения сведений о формах химических соединений и валентности элементов. Удачное предсказание свойств, еще не открытых, однако, допущенных для заполнения пустых мест системы элементов, принесло Менделееву особенную славу, и уже в восьмидесятых годах сыграло выдающуюся роль в признании системы. Менделеев при этом называл неизвестные элементы по последующему аналогу той же вертикальной группы, при чем он прибавлял к названию этого элемента числительное, заимствованное из санскритского языка (эка — 1, дви — 2, три — 3, чатур — 4 и т. д.). Предсказанный Менделеевым экаалюминий (Еа) совпадал с открытым в 1875 году Лекок де Буабодраном галлием, экабор — с открытым Нильсоном (1879) скандием и экасилиций — с открытым К.л. Винклером германием. Для экамарганца Менделеев ожидал атомный вес 100; в виду предположенной им полной аналогии редких земель с остальными большими периодами для эканиоба было предсказано $A=146$, для экацезия $A=175$ и двицезия $A=220$, для тримарганца $A=190$ и для экатантала $A=235$ (см. табл. 1).

Уже в расположениях Л. Мейера и Менделеева обращает на себя внимание двойная периодичность у элементов, следующих за калием (в так называемых больших периодах), а также трудность размещения в то время мало известных редких земель. Связанная с этим неоднозначность размещения обусловила в следующем десятилетии многочисленные изменения в системах этих двух исследователей, которые и с самого начала между собою не вполне совпадали. Одни из этих видоизменений были направлены к тому, чтобы сообщить периодической системе возможно большую равномерность, даже ценою насилия над опытными фактами; другие, менее многочисленные видоизменения как раз особенно учитывали эти факты и вследствие этого вызывали изменения первоначальной формы системы. Новейшее развитие идет, без сомнения, в русле последнего течения.

Здесь в особенности следует упомянуть Юлиуса Томсена, который в 1895 году предложил расположение элементов, отличавшееся от принятого в то время, — расположение, которое может быть названо „трапециевидным“ (см. рис. 3, стр. 349, где представлено расположение Томсена в современной трактовке Бора). Томсен одновременно обратил внимание на „куръез“, который состоял в том, что число элементов (без в то время еще неизвестных благородных газов)

в отдельных периодах составляет 1, 7, 17, 31, а эти числа могут быть представлены в форме:

$$1 + 2 \times 3 + 2 \times 5 + 2 \times 7.$$

Во втором сообщении Томсен в связи с только что сделанным открытием аргона допускал существование особой группы химически неактивных элементов, электрически индифферентного характера, которые должны были представлять переход от одного периода к следующему. Далее, он предположил, в качестве завершения VII периода, из которого в то время было известно только два элемента (торий и уран) и в котором он также предполагал 31 член (как и в предыдущих периодах), существование неактивного элемента, который ныне может быть назван экаэманацией и должен иметь атомный номер 118 (см. рис. 3).

Открытие благородных газов в конце XIX столетия не доставило периодической системе никаких особых трудностей, так как их очень удобно было расположить в качестве промежуточных членов между сильно электроположительными щелочными металлами и сильно электроотрицательными галоидами. Не согласовалось с расположением элементов по атомным весам лишь место, занимаемое аргоном ($A = 39,9$). Предпринятое Менделеевым также и в других случаях изменение порядка элементов было произведено и здесь, при чем Менделеев всю свою жизнь думал, что неправильность в определении атомного веса аргона обусловлена примесями. Во всяком случае, уже и раньше были известны аналогичные отклонения в других местах системы (Co—Ni, Te—I).

3. Атомный номер и длина периодов.

Зато открытие радиоактивности на первых порах создало для периодической системы большие затруднения, так как число радиоэлементов было слишком велико. Точное исследование радиоактивных превращений привело, однако, к открытию изотопии, т. е. существования элементов с различным атомным весом и различной устойчивостью, но с совершенно тождественными остальными свойствами. Поэтому не было надобности в увеличении количества свободных мест в периодической системе. Вновь были заняты места экателлура — полонием, экаксенона — эманацией, экабария — радием, экалантана — актинием, и экатантала — брелием-протактинием (обозначение аналогичных элементов не соответствует устарелой таблице 1, но — таблице 2).

В то же время классическое понятие элемента претерпело видоизменение, поскольку весь комплекс свойств, характеризующих элемент, оказался способным переходить в комплекс свойств, характеризующих другой элемент. Периодическая система элементов сохранилась, но атомный вес потерял свое фундаментальное значение, особенно после того как Астон открыл изотопы у многих не-радиоактивных

элементов. Радиоактивные законы смещения связывали между собой различные места периодической системы и побуждали к распространению аналогичных соображений на всю систему, особенно, если воспользоваться изотопами Астона. Вместе с тем атомный вес, из общепризнанного постоянства которого Дальтон вывел свой закон, который служил для Л. Мейера и в особенности для Менделеева лейтмотивом всей периодической системы, утратил свою руководящую роль.

Место атомного веса занял теперь атомный номер, порядковое число элементов. Уже Ньюлендс пользовался им, но только Ридберг показал в 1897 году преимущества, которыми он обладает по сравнению с атомным весом. Исходным пунктом исследований Ридберга было стремление установить математические соотношения между элементами. Это стремление привело его не только к основанию теории спектральных серий, но и к важным открытиям относительно периодической системы. Последовательность атомных весов Ридбергом была подвергнута анализу с различных точек зрения. Нас интересует здесь только следствие, выведенное из рассмотрения разностей атомных весов следующих друг за другом элементов и состоящее в том, что атомные веса в первом приближении являются линейными функциями их порядковых чисел. „При исследовании периодической системы следует пользоваться вместо атомных весов порядковыми числами элементов в качестве независимых переменных“.

Истинное значение этих положительных целых чисел, порядковых чисел атомов элементов, оставалось для Ридберга еще совершенно неизвестным. Первоначально он, как и Менделеев, располагал элементы по величине их атомных весов, однако, при более близком исследовании системы он пришел к другому разделению — на периоды, и вместе с тем отчасти к иным атомным номерам.

Согласно Ридбергу, так называемые малые периоды от He до Ne и от Ne до Ar, без сомнения, заключают в себе по 8 элементов, за ними идут 2 так называемых больших периода по 18 элементов от Ar до Kr и от Kr до Xe, при чем отдельные периоды всегда отделяют друга от друга благородные газы с нулевой валентностью. Кроме того, повсюду в системе имеется период из двух элементов, в виде постоянной смены четных и нечетных элементов. Ридберг указал в 1906 году на то, что три числа: 2, 8 и 18 можно написать в форме

$$2 = 2 \times 1^2; 8 = 2 \times 2^2; 18 = 2 \times 3^2.$$

Продолжено было бы

$$2 \times 4^2 = 32; 2 \times 5^2 = 50 \text{ и т. д.}$$

Это привело его к заключению, что период, начинающийся ксеноном и кончающийся эманацией, заключает в себе только 32 элемента,

корона) и небулием (туманности). Таблица 2 представляет одну из трех предложенных Ридбергом форм периодической системы, а именно — расположение в виде непрерывной волновой линии.

4. Модели атома.

Физическое истолкование атомных номеров было результатом представлений о строении атома, которые развились в связи с изучением прохождения корпускулярных и рентгеновских лучей через материальные тела. От динамид Ленарда и сатурноподобного атома Нагаока линия развития ведет к ядерной гипотезе Резерфорда (1911). Последняя в настоящее время представляется хорошо обоснованной теорией, особенно благодаря применению Б о р о м (с 1913 года) и его последователями Планковой теории квантов к движениям электронов, окружающих положительное ядро. Свойства простейшего атома, атома водорода, можно было теоретически истолковать достаточно полно, но для более сложных атомов теоретическое истолкование встречается еще с трудностями, над преодолением которых еще и сейчас идет работа. Связь атомного номера с теорией Резерфорда была указана вскоре после ее возникновения Ван ден Бруком, который предположил, что заряд атомного ядра, а вместе с тем и число электронов, нейтрализующих этот заряд, равен не половине атомного веса, но атомному номеру.

Таким образом, возник вопрос, можно ли эти электроны собрать в известные группы со сходными свойствами. Ответ оказался положительным.

Уже раньше были известны открытые Баркла характеристические рентгеновские лучи, а именно *K*- и *L*-излучение (впоследствии были открыты еще и *M*- и *N*-излучения). Для возбуждения этих характеристических рентгеновских лучей элементов необходима минимальная скорость электронов или минимальная жесткость возбуждающих рентгеновских лучей. Особое значение для развития наших знаний о периодической системе имело измерение длин волн этих характеристических рентгеновских лучей большинства элементов, которое было сделано Мозелем в 1913/14 году. В результате этих измерений и их истолкования в смысле теории Б о р а в рентгеновской области были открыты сериальные спектры, и электроны наиболее близкие к атомному ядру оказались подчиненными тем же законам, что и электроны, обуславливающие химизм и обыкновенные сериальные спектры. Возник рентгеновский спектральный анализ химических элементов, который позволяет однозначно установить атомный номер для неизвестных элементов. Именно, если графически изобразить зависимость между обратной величиной квадратного корня из длины волны λ характеристических рентгеновских лучей и атомным номером Z , то для рентгеновских линий

аналогичного происхождения получаются лишь мало искривленные прямые. Таким образом наиболее яркая линия, так называемая K_α -линия серии, может быть приблизительно изображена уравнением

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{4}(Z-1)^2 R, \quad (1)$$

где R есть постоянная спектральных серий Ридберга, а Z — атомный номер, но не атомный номер Ридберга, а номер, соответствующий рис. 3.

Из соотношения Мозеля видно, что положение рентгеновских линий определяется не абсолютным значением атомного номера Z , но всегда величиной $Z-1$. Однако эти относительные значения совершенно достаточны для того, чтобы установить, к какому уже занятому или еще не занятому месту системы относятся измеренные линии. В пользу того, что Δ , например, в уравнении (1) равно 1 или, что то же самое, что между H и He нет незанятых мест, говорят также и различные другие рассуждения и измерения. А именно: 1) абсолютная величина заряда ядра на основании измерений простого рассеяния альфа-частиц различными элементами, а также свойства самой альфа-частицы в качестве ядра гелия при ее прохождении через материю; 2) абсолютное число электронов в элементах с малыми атомными номерами, т.е. спектральные особенности самого гелия, 3) числа электронов, обуславливающих возникновение K -серии, которое должно быть тождественным с числом электронов нейтрального He . Если бы все эти основания представились недостаточными, то развиваемая ниже точка зрения оказывается решающей, так что мы, вопреки предположению Ридберга, приписываем гелию атомной номер 2. Но тогда короний и небулий должны быть уже известными элементами, находящимися в неизвестном еще возбужденном или ионизированном состоянии. И действительно, Панекук несколько лет тому назад приписал линии короны дважды ионизированному кальцию и привел основания, говорящие в пользу такого предположения.

Для истолкования рентгеновских спектральных серий весьма существенным оказалось воззрение, развитое В. Косселем. Это воззрение сводится к следующему: при удалении в бесконечность электрона одной из групп в этой последней возникает свободное место, которое заполняется электроном из группы, лежащей ближе к периферии атома. Частота, которая при этом излучается, определяется условием частот Бора, т.е. она равна разности энергии перескакивающего электрона в обеих электронных группах, разделенной на постоянную Планка h .

Первоначально органичивались представлением о плоских электронных орбитах и говорили об электронных кольцах; впоследствии

пришлось рассматривать пространственное расположение орбит и говорить об электронных оболочках. Наконец, в самое последнее время оперируют с орбитами сильно вытянутыми, так что электрон, двигаясь по ним, заходит в пространство, занятое внутренними орбитами.

5. Квантовые числа эллиптических орбит.

Цель, которую преследует квантовая теория атома, состоит в истолковании всех вообще свойств атома, проявляющихся в спектральных сериях, в магнитных особенностях, в химической связи и т. д. Для того, чтобы показать значение теории квантов для проблемы периодической системы, необходимо, прежде всего ознакомиться, в общих чертах, с квантовой характеристикой электронных орбит¹⁾.

Бор пользовался (1913) двумя квантовыми постулатами, из которых один позволяет характеризовать стационарные состояния электронов квантовыми числами, между тем как согласно другому постулату при переходе от одного стационарного состояния (орбиты) к другому излучается энергия $h\nu$, равная разности энергий в начальном состоянии (индекс a) и конечном состоянии (индекс e):

$$h\nu = W_a - W_e \quad (2)$$

Если исходить из Кулоновского притяжения между ядром и электроном, то в простейшем случае чисто периодического движения одного электрона по эллиптической орбите вокруг ядра с эффективным зарядом Z_{eff} получаются следующие выражения для энергии W электрона (заряд $\mathcal{E}$ и масса μ) и большой полуоси $2a$

$$W = -\frac{2\pi^2\mu^2\mathcal{E}^4}{h^2} \cdot \frac{Z_{eff}^2}{n^2} = -R\hbar \frac{Z_{eff}^2}{n^2}; \quad 2a = n^2 \frac{h^2}{2\pi^2\mathcal{E}^2\mu} \quad (3)$$

Здесь R — так называемая постоянная Ридберга, фигурирующая в законах спектральных серий, и n — так называемое главное квантовое число¹⁾, которое может иметь только целые значения (1, 2, 3, ...). Пользуясь постулатом (2), получим для частоты излучаемого света:

$$\nu = \frac{1}{h} (W_a - W_e) = RZ_{eff}^2 \left(\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_a^2} \right) \quad (4)$$

Если в атоме, кроме одного электрона, движения которого мы рассматриваем, имеются еще и другие, то действием этих электронов

¹⁾ Квантовым числам и их механическому смыслу посвящена статья Г. С. Ландсберга. Спектральные формулы и их графическое изображение. Усп. Физич. Наук, т. V, вып. 4—5, стр. 370. См. также: А. Ланде. Почему система химич. элементов имеет длины периодов 2, 8, 8, 18, 18, 32? УФН., т. V стр. 389.

заряд ядра Z уменьшается на некоторую величину Δ (константа экранирования), давая в результате эффективный заряд Z_{eff} . Это и привело Мозелея к его толкованию формулы рентгеновских спектров (1). Теоретическое истолкование простейших спектров $Z=1$ (водород) и $Z=2$ (однократно ионизированный гелий) послужило фундаментом для первых успехов теории Бора. Впоследствии, однако, оказалось, что тонкая структура спектральных линий, даже и в этих простейших случаях, не может быть теоретически объяснена, если характеризовать орбиту электрона одним единственным квантовым числом n . Теория истолковывала это таким образом, что одно квантовое число достаточно до тех пор, пока рассматриваемое движение — чисто-периодическое. Если это не выполняется, то необходимы новые квантовые условия, а значит и новые квантовые числа.

Такие условия впервые выставил Зоммерфельд в 1916 году, который учел релятивистическую зависимость массы электрона от скорости, а также исследовал движение под действием не-Кулоновой центральной силы¹⁾. При таких условиях орбита начинает вращаться в своей плоскости, и на основную частоту, соответствующую движению по Кеплерову эллипсу, налагается вторая частота — вращение самой орбиты, а отсюда — необходимость нового квантового условия. Зоммерфельд первоначально ввел для этого случая радиальное квантовое число n' и азимутальное квантовое число k , определяя их соответствующими квантовыми условиями; при этом

$$n = n' + k, \quad (5)$$

где n' и k — опять-таки целые числа.

Это азимутальное квантовое число, которое определяет эксцентриситет и малую полуось эллипса, Бор назвал побочным квантовым числом, так как в выражении для энергии, соответствующей какой-либо орбите, на ряду с n , оно играет лишь подчиненную роль, определяя более тонкие детали орбиты. Эта теория привела Зоммерфельда к объяснению тонкой структуры спектральных линий. В самом деле, при выводе точной формулы для энергии W , соответствующей эллиптической орбите, Зоммерфельд получил выражение, где k члену, зависящему только от n (уравнение 3), присоединяются еще члены, зависящие от n и k . Вследствие этого при данном n вместо единственного уровня энергии возникает несколько соседних, которые обуславливают появление закономерно связанных тесно расположенных спектральных линий. Вместо уравнения

¹⁾ Ср. статью Эпштейна, Усп. Физич. Наук, т. II, вып. 1, 1920, а также цитированную на стр. 339 статью Ландсберга.

(3) для рассматриваемого случая получается в первом приближении формула:

$$W = -Rh \frac{Z_{eff}^2}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha Z_{eff}^2}{n^2} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} \quad (7)$$

при чем α — Зоммерфельдова константа тонкой структуры и c — скорость света. Вместе с тем разность частот $\Delta\nu$ подобных „релятивистических дублетов“ в первом приближении будет:

$$\Delta\nu = R \frac{\alpha Z_{eff}^4}{n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right). \quad (8)$$

Для водорода ($H=1$) Пашен нашел из своих исследований спектра He^+ $\Delta\nu = 0,3645 \pm 0,0045 \text{ см}^{-1}$. В рентгеновских сериях, согласно Зоммерфельду, соответственно значительно большей величине эффективного Z получаются во много раз большие расстояния линий дублета, так как $\Delta\nu$ пропорционально Z^4 . Это дает вместе с тем новый путь для определения $Z = Z_{eff} + \Delta$, так как константа экранирования Δ лишь в малой степени зависит от порядкового числа Z .

Сравнение вычисленных спектральных линий с наблюдаемыми повело к установлению „правил отбора“, „допустимых квантовых переходов“, которые нашли в принципе соответствия Бора (1918) уточненную и обобщенную формулировку. С помощью этого принципа удалось „совершенно овладеть теми своеобразными правилами, которые управляют на первый взгляд капризным появлением комбинационных линий, и можно сказать, что теория квантов не только принесла простое объяснение комбинационного принципа, но и существенно способствовала изгнанию мистики, которая так долго окутывала применения этого принципа“. Таким образом, принцип соответствия приводит к следующему условию, которому должны удовлетворять изменения азимутального квантового числа

$$\Delta k = \pm 1; \quad (9)$$

если же присоединяются не центральные силы, то для k открывается возможность и других изменений.

6. Квантование ориентации.

Более детальное исследование рентгеновских спектров, оптических мультиплетов и расщепления спектральных линий в магнитном поле показало, однако, что одного побочного квантового числа k , вместе с главным квантовым числом n , совершенно недостаточно для истолкования всего многообразия наблюдаемых явлений.

Третье квантовое условие необходимо привлечь в том случае, когда исследуется влияние слабого магнитного поля на стационарные орбиты электронов. В таком случае плоскость орбиты не сохраняет неизменным своего положения, но нормаль к плоскости орбиты совершает равномерное прецессионное движение около магнитных силовых линий. Это движение ограничивается третьим квантовым условием, которое и содержит третье квантовое число. Это последнее Зоммерфельдом было названо внутренним квантовым числом и обозначено символом j ; в свою очередь, это j по сравнению с n и k играет меньшую роль: оно определяет пространственную ориентировку орбиты оптического электрона относительно остова атома. Принцип соответствия в полном согласии с опытом требует наряду с (9) выполнения еще одного условия, ограничивающего квантовые переходы:

$$\Delta j = \pm 1 \text{ и } \Delta j = 0. \quad (10)$$

При установлении квантовой теории влияния сильного магнитного поля на стационарные орбиты электронов — по Ланде (1923) — приходится пользоваться четвертым квантовым условием, так как здесь символов n , k , и j уже недостаточно. Вследствие этого вводится четвертое — магнитное — квантовое число m , которое непосредственно дает энергию атома в магнитном поле, ибо величину магнитного момента оптического электрона определяет именно это квантовое число, а не то, которое характеризует момент количества движения. Допустимые изменения этого магнитного квантового числа ограничиваются условием:

$$\Delta m = \pm 1 \text{ и } \Delta m = 0. \quad (11)$$

Ланде, которому квантовая теория Зеемановского эффекта и мультиплетов обязана многими существенными успехами, пользуется несколько отличными квантовыми символами ¹⁾, а именно: вместо k он вводит K , вместо j — J . Величины K отличаются от соответствующих значений k на $+\frac{1}{2}$ (ср. табл. 9). Следующие соотношения эмпирически связывают между собою квантовые символы n , K , J и m :

$$\left. \begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \infty \\ K &\leq n - \frac{1}{2} \\ J &= K \pm \frac{1}{2} \\ |m| &\leq J - \frac{1}{2} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

¹⁾ См. упомянутую в примечании на стр. 339 статью Ланде.

С точки зрения модели атома K определяет, по Ланде, момент импульса оптического электрона, так что импульс вращения электрона равен $K \frac{h}{2\pi}$. Однако плоскость орбиты не остается неподвижной в пространстве, но, подобно плоскости волчка, совершает прецессионное движение. Вне атома наряду с моментом $\frac{K h}{2\pi}$ прецессирующей эллиптической орбиты действует еще момент вращения не прецессирующей орбиты $J \frac{h}{2\pi}$. Ось волчка, относительно которой действует во вне этот момент вращения (J -ось), может, кроме того, занимать различные положения в пространстве. Если в пространстве можно выделить предпочтительное направление, например, при включении сильного магнитного поля будет предпочтительным направление силовых линий, то J -ось может составлять с этим предпочтительным направлением различные углы. В то время как $J \frac{h}{2\pi}$ означает момент вращения, действующий относительно J -оси, относительно направления линий сил (под углом к J -оси) действует меньший импульс вращения $m \frac{h}{2\pi}$.

Из соотношений (12) вытекает соподчиненность значений K, J, m с известными значениями n . Случаи, когда $n=1, 2, 3, 4$, собраны в таблице 3. Из нее видно, что число возможностей пространственной ориентации момента импульса одного электрона для $K=\frac{1}{2}$ есть

ТАБЛИЦА 3.

n	1			2			3					
K	$\frac{1}{2}$			$\frac{1}{2}$			$\frac{1}{2}$			$\frac{1}{2}$		
J	1			1			2			2		
m	$\pm \frac{1}{2}$			$\pm \frac{1}{2}$			$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$			$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$		
Число возмож- ностей.	2			2 + 2			+ 4 =			2 + 2 +		
	= 2.1 ²			= 8			= 2.2 ²			= 18		
										= 2.3 ²		
n	4											
K	$\frac{1}{2}$			$\frac{1}{2}$			$\frac{1}{2}$			$\frac{1}{2}$		
J	1			1			2			2		
m	$\pm \frac{1}{2}$			$\pm \frac{1}{2}$			$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$			$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}$		
Число возмож- ностей.	2			2 + 2			+ 4			+ 4		
	= 2.1 ²			= 8			= 2.2 ²			= 18		
										= 2.3 ²		

только 2. Для $K=\frac{3}{2}$ оно уже равно 6, для $K=\frac{5}{2}$ — 10, а для $K=\frac{7}{2}$ — 14.

При $n=1$ число возможностей ориентации будет только 2, но

$$\begin{array}{ll} \text{для } n=2 & 2+6=8 \\ \text{„ } n=3 & 2+6+10=18 \\ \text{„ } n=4 & 2+6+10+14=32. \end{array}$$

В связи с последним результатом следует отметить, что уже Зоммерфельд (1916) при своих исследованиях об эффекте Зеемана в водороде принимал во внимание число возможных ориентаций. Теория Зоммерфельда позволяет предвидеть для каждого увеличения k возрастание числа возможных ориентаций. Однако значение этих чисел для проблемы строения атома и периодической системы было понято лишь в последнее время в связи с работами Стонера и В. Паули-младшего, которым эта область вообще обязана существенными успехами.

Следует еще упомянуть, что экспериментальное подтверждение пространственного квантования было дано опытами Штерна и Герлаха, обнаружившим дискретность магнитных моментов отдельных атомов ¹⁾.

7. Периодичность электронных свойств.

Изучение валентности химических элементов заложило фундамент для представления об определенных группировках электронов, образующих атом. Уже в первых формах периодической системы (ср. табл. 1, по Менделееву) констатируется закономерное увеличение О-или Н-валентности при переходе от вертикали к вертикали. Значительно дальше пошел Аббег в начале нынешнего столетия. По Аббегу, каждый элемент обладает положительной и отрицательной валентностью, которые в сумме всегда дают число 8, при чем первая всегда равна номеру вертикального ряда. Нормальной валентностью Аббег считал меньшую (<4), а потому и более сильную: контравалентностью — численно бóльшую, но более слабую и полярно-противоположную первой. При этом получается следующее распределение валентности (ср. также верхнюю строку табл. 2):

Вертикальн. ряды.	1	2	3	4	5	6	7
Нормальные валентности	+1	+2	+3	± 4	—3	—2	—1
Контравалентности.	(—7)	(—6)	(—5)		+5	+6	+7

¹⁾ Ср. статьи Иг. Тамма. Магнетизм и строение атомов. — Усп. Физич. Наук, т. V, вып. 1—2, и Н. Н. Семенова. Молекулярный пучок. Там же.

Уже сам Аббег пытался истолковать этот результат в духе электронной теории; весьма определенное представление было высказано далее Друде, который считал положительную валентность Аббега (как для нормальной, так и для контравалентности) равной числу слабо-связанных электронов. Наоборот, отрицательная валентность, по Друде, должна быть равна числу электронов, которые данный атом может оторвать от других атомов или, по крайней мере, крепче присоединить к себе. Это представление опиралось на факт,

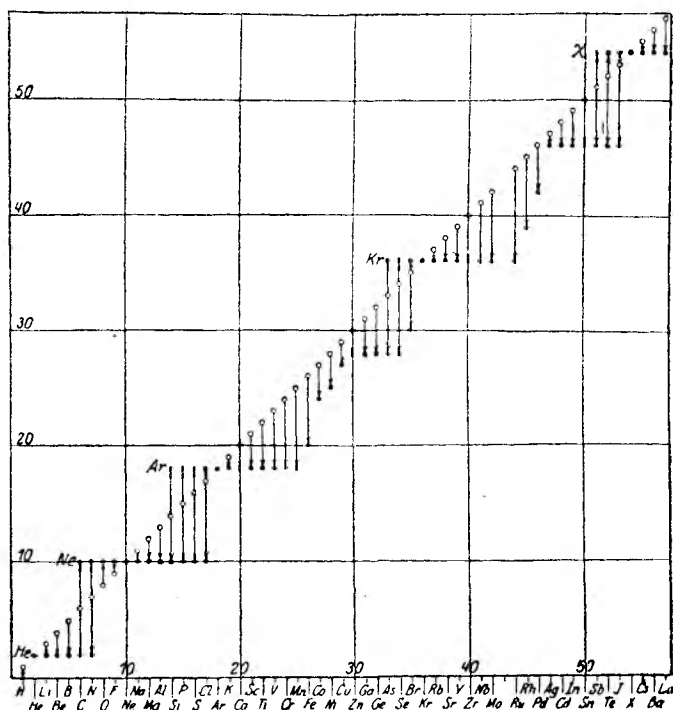


Рис. 1.

установленный Друде и состоящий в том, что получающееся из дисперсии число слабо-связанных электронов равно или меньше положительной валентности Аббега.

Электронная теория валентности послужила исходным пунктом для Косселя (1916), который пришел к заключению, что группировки электронов в атомах благородных газов особенно устойчивы. К этим устойчивым группировкам стремятся атомы путем отдачи электронов при положительной валентности или присоединения их — при отрицательной валентности. Рис. 1 показывает, что это особое положение благородных газов по отношению к окружающим элементам простирается на всю периодическую систему. По Косселю, расположения внешних электронов, реализованные в благородных газах, имеют

известную аналогию с положениями равновесия. Если переходить от одного благородного газа к следующему в сторону возрастания атомного номера, то постепенно присоединяющиеся электроны и представляют собою легко отдаваемые валентные электроны, число которых равно положительной валентности Аббега и Друде.

Что же происходит дальше с законченной электронной группой благородного газа? Поскольку Мозелей установил равномерное изменение частот К- и L-серий с увеличением атомного номера, Коссель склонен был допустить у внутренних групп электронов отсутствие периодического изменения. Поэтому электронные группировки благородных газов сохраняются у следующих за ними элементов в качестве внутренних групп, между тем как вновь присоединяющиеся валентные электроны располагаются извне. Затруднения, встречающиеся при образовании больших периодов, побудили Косселя предпринять только для первых 25 элементов (до Mn) разделение электронов по группам. В противоположность несколько более ранней попытке Бора, Коссель пошел здесь правильным путем, как это показывает табл. 4, где набранные жирным шрифтом цифры относятся к валентным электронам, а благородные газы представляют собой одновременно завершение и начало периодов.

ТАБЛИЦА 4.

Группы электронов по Косселю (1916 г.).

II (1)								
He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
(2, 0)	(2, 1)	(2, 2)	(2, 3)	(2, 4)	(2, 5)	(2, 6)	(2, 7)	(2, 8)
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
(2, 8, 0)	(2, 8, 1)	(2, 8, 2)	(2, 8, 3)	(2, 8, 4)	(2, 8, 5)	(2, 8, 6)	(2, 8, 7)	(2, 8, 8)
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	
(2, 8, 8, 0)	(2, 8, 8, 1)	(2, 8, 8, 2)	(2, 8, 8, 3)	(2, 8, 8, 4)	(2, 8, 8, 5)	(2, 8, 8, 6)	(2, 8, 8, 7)	

Затруднения, связанные с большими периодами, состоят в том, что восьмой элемент ($Z=26$) после аргона, как известно, не является благородным газом, хотя система с 28 электронами, соответственно схеме Косселя, должна быть устойчивой. Лишь восемнадцатый элемент после аргона есть также благородный газ (криптон $Z=36$). То же справедливо для следующего периода от Kr до Xe ($Z=54$) и в особенности для периода от Xe до Em ($Z=86$), где располагаются редкие земли. Все эти большие периоды характеризуются тем, что они представляют собою ряды элементов с постоянной минимальной валентностью: от Ti до Ni, от Zr до Pd, от Ta до Pt расположены элементы минимально-двухвалентные; далее, редкие земли — почти все (за исклю-

чением Sm и Eu) — минимально-трехвалентны. Эти элементы образуют парамагнитные и окрашенные ионы; кроме того, они все расположены в минимумах кривой атомных объемов. Эти особенности побудили Ладенбурга 5 лет тому назад допустить у таких элементов постоян-

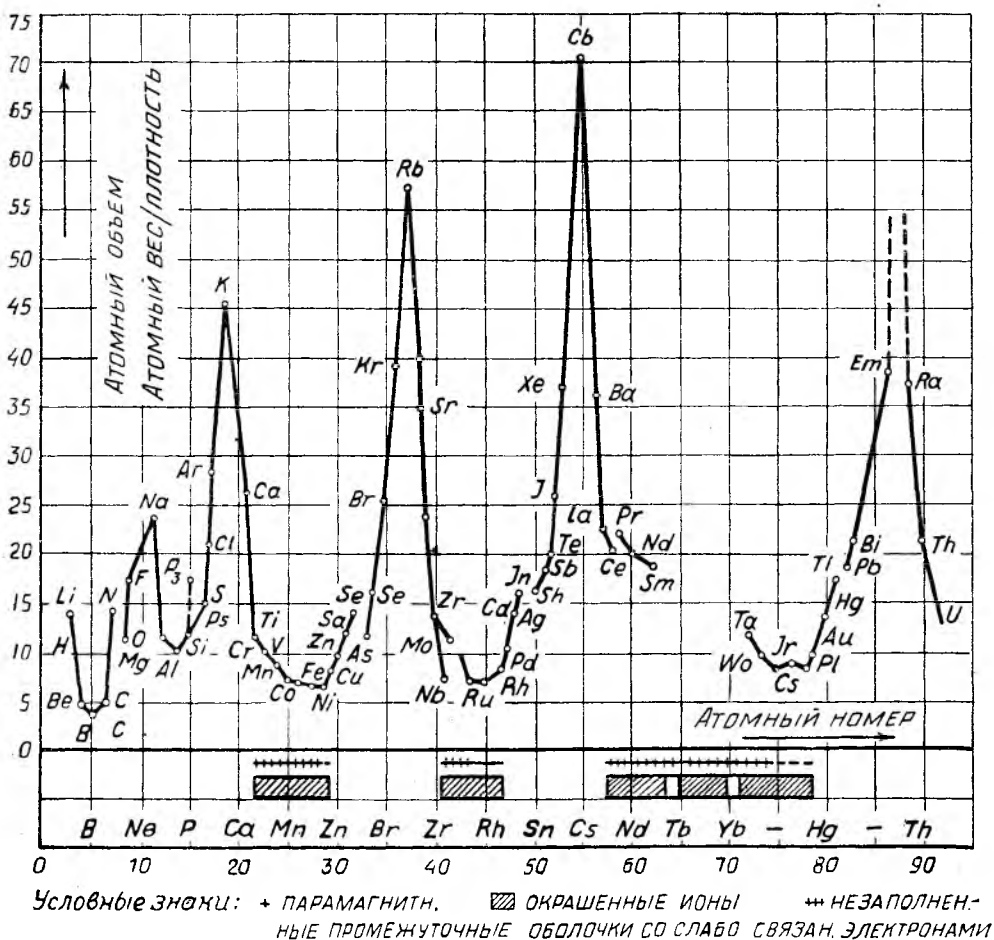


Рис. 2.

ное число внешних, легко отделимых электронов. Остальные валентные электроны должны образовать промежуточную оболочку между внешними и внутренними группами электронов; эти промежуточные электроны обуславливают цвет и парамагнитность ионов (ср. рис. 2).

8. Главные группы электронов.

Уже Дж. Дж. Томсон допускал в благородных газах наличие особо-устойчивых группировок электронов. Коссель использовал не только данные, касающиеся гетерополярных соединений и электро-

валентности, но также и результаты рентгеновской спектроскопии для того, чтобы обосновать постоянство уже завершенных групп электронов (оболочек). По Косселю, для благородных газов получаются следующие группы: для He = 2; для Ne = 2 + 8; для A = 2 + 8 + 8 электронов.

Автор, примерно в то же время (1916), занимался этим вопросом и допускал, что у благородных газов, при переходе от каждого из них к соседнему с высшим атомным номером, число сохраняющихся неизменными электронных группировок возрастает на единицу. В то же время автор допускал, что для такой завершенной группы электронов характеристическое главное квантовое число (тогда называвшееся квантовой суммой) увеличивается на единицу по мере присоединения всякой новой законченной группы (в согласии с данными рентгеновской спектроскопии). Для благородных газов, следующих за A, автор принимал такие группы электронов:

$$\begin{aligned} \text{Kr} &= 2 + 8 + 8 + 18 \\ \text{X} &= 2 + 8 + 8 + 18 + 18 \\ \text{Em} &= 2 + 8 + 8 + 18 + 18 + 32. \end{aligned}$$

Ладенбург ввел (1919) для элементов побочных семейств понятие промежуточной группы, находящейся у этих элементов в стадии завершения, а Вегард уже раньше (1917) высказал аналогичное предположение относительно редких земель. Таким образом, у благородных газов Kr, X и Em допускалось во всех случаях одинаковым образом заполненная группа из 8 электронов. Поэтому первые три из названных благородных газов должны иметь следующие группы:

$$\begin{aligned} \text{Kr} &= 2 + 8 + 8 + 10 + 8 \\ \text{X} &= 2 + 8 + 8 + 10 + 8 + 10 + 8 \\ \text{Em} &= 2 + 8 + 8 + 10 + 8 + 10 + 8 + 14 + 10 + 8 \end{aligned}$$

электронов.

В 1921 г. Бор сделал дальнейший шаг вперед, устранивший недостатки приведенной схемы. Прием Бора заключался в рассмотрении того, каким образом, с точки зрения теории квантов, может образоваться атом путем последовательного захватывания и связывания отдельных электронов в поле ядра Ze . Бор допускал при этом, что эти Z электронов распадаются на некоторое число главных групп, которые определяются одним и тем же значением n . Окончательное заполнение главной группы электронов, характеризуемой главным квантовым числом n , достигается тогда, когда число электронов в этой группе становится равным $2n^2$, т.-е. при $n=1$ $Z_{\max}=2$, при $n=2$ $Z_{\max}=8$, при $n=4$ $Z_{\max}=32$. Бор получил таким образом следующие схемы чисел электронов, соответствующих разным n , для благородных газов (ср. табл. 5).

ТАБЛИЦА 5.

Z	n→	1	2	3	4	5	6
2	He	2					
10	Ne	2	8				
18	A	2	8	8			
36	Kr	2	8	18	8		
54	X	2	8	18	18	8	
86	Em	2	8	18	32	18	8

Объяснения или истолкования этих максимальных чисел электронов в группе в независимости от различных значений n Бор не дал. Это удалось сделать совсем недавно (1925) благодаря работам Сто-
нера и Паули-младшего, при чем использовались квантовые схемы
Ланде (табл. 15). Мы уже видели, что число возможностей простран-
ственной ориентации действующего момента импульса орбиты электрона

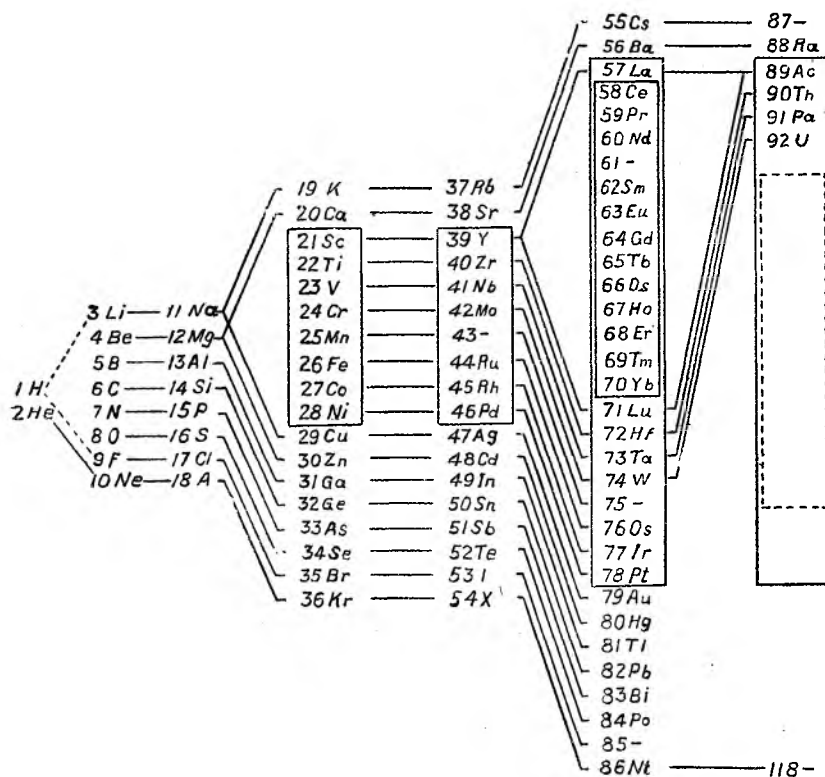


Рис. 3.

в сильном магнитном поле при $n=1$ будет только 2; при $n=2$ — уже 8; при $n=3$ — 18, а при $n=4$ — 32. И вот Паули утверждает, что в атоме не может существовать двух или большего числа электронов, для которых в сильных магнитных полях четыре квантовых числа n, k, j, m совпадали бы. Если в атоме имеется электрон, для которого эти квантовые числа имеют (во внешнем поле) определенные значения, то состояние, соответствующее этим значениям квантовых чисел, будет уже занято, и следующий электрон должен двигаться по такой орбите, для которой, по крайней мере, одно из квантовых чисел будет отлично от предыдущих. Тем самым число электронов в группе объясняется, ибо при данном значении n существует ровно столько электронов одной и той же группы, сколько имеется различных значений m , соответствующих этому значению n (см. таблицу 3). Вместе с тем, в окончательно заполненной группе электронов каждой системе значений n, K, J, m соответствует один единственный электрон.

Бор предположил, что в Ладенбурговых промежуточных группах побочных семейств элементов происходит заполнение еще окончательно незаполненных главных групп электронов. Так, у элементов Sc—Ni происходит заполнение главной группы с $n=3$ от 8 до 18 электронов; у Y—Pd — главной группы с $n=4$ от 8 до 18 электронов; у редких земель Ce—Yb — заполнение главной группы от 18 до 32 электронов, а у Cr—Pt — главной группы с $n=5$ от 8 до 18 электронов.

Весьма наглядна форма периодической системы, которою пользуется Бор и которая представляет видоизменение таблицы, предложенной в 1895 г. Юлиусом Томсеном (рис. 3). Здесь аналогичные элементы соединены штрихами, а рамками обведены те элементы, у которых промежуточные группы находятся в процессе заполнения. Ср. также кривую атомных объемов по Ладенбургу (рис. 2).

9. ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ ГРУПП.

В своей квантовой теории строения атомов элементов Бор принимал подразделение главных групп электронов с одинаковым главным квантовым числом на подгруппы с различными значениями побочного квантового числа k . При этом число таких групп электронов с различными значениями k , по Бору, должно равняться величине n , т. е. 1 группа при $n=1$; 2 подгруппы при $n=2$; 3 подгруппы при $n=3$ и т. д. Это число подгрупп соответствует также числу побочных квантовых чисел, по Ланде (табл. 3).

Далее, Бор допускал, что максимальное число электронов во всех подгруппах при одном и том же n всегда одинаково. Таким образом, для электронов в благородных газах было принято следующее разделение на подгруппы (табл. 6). Впоследствии сам Бор обратил внимание

ТАБЛИЦА 6.

Z	$\frac{n}{k}$	1	1	3	4	5	6	7
		1	1 2	1 2 3	1 2 3 4	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5 6	1 2 3
2	He	2						
10	Ne	2	[4 4]					
18	Ar	2	4 4	[4 4] —				
36	Kr	2	4 4	6 6 6	[4 4] — —			
54	Xe	2	4 4	6 6 6	6 6 6 —	[4 4] — — —		
86	Rn	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6 — —	[4 4] — — — —	
118?	?	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	[8 8 8 8] —	[6 6 6] — — — —	[4 4] —

на неправильность такого распределения электронов на подгруппы в элементах с завершенной и еще незавершенной главной группой. В таблицах 6 и 7 такое завершение главных групп отмечено тем, что соответствующее число электронов поставлено в квадратные скобки. Это симметричное подразделение главных групп на одинаково заполненные подгруппы вызывает, однако, в случае подобного завершения некоторую трудность. А именно, по Бору, при переходе от предварительного завершения подгруппы к окончательному должна происходить полная перегруппировка. Такой случай мы имели в первой половине первого большого периода при переходе третьей главной группы от группировки электронов (4,4)—у аргона—к группировке (6, 6, 6) у Си; аналогично у Kr—Ag и у Xe—Au. То же самое при переходе четвертой главной группы от (6, 6, 6) группировки к группировке (8, 8, 8, 8)—у Ср (ср. табл. 7).

Выше уже было указано, что для полной характеристики стационарных орбит электронов двух квантовых чисел n и k не достаточно. Лучшее совпадение с опытными данными получается при введении третьего, внутреннего квантового числа j . К тому же результату привела и разработка рентгеновской спектрометрии, в особенности Зигбаном и его учениками. Этими экспериментальными и теоретическими работами—в последнем отношении на ряду с Косселем—особые заслуги принадлежат Зоммерфельду, Бору, Костеру, Смекалю и Венцелю—было установлено число электронных группировок: для K -серии 1, для L -серии 3, для M -серии 5 и для N -серии 7.

Пользуясь всеми этими результатами и еще несколько расширив аргументацию, Стонер в 1924 г. предпринял новое распределение

ТАБЛИЦА 7.

Z	$\frac{n}{k}$	1 ₁	2 ₁ 2 ₂	3 ₁ 3 ₂ 3 ₃	4 ₁ 4 ₂ 4 ₃ 4 ₄	5 ₁ 5 ₂ 5 ₃ 5 ₄ 5 ₅	6 ₁ 6 ₂ 6 ₃ 6 ₄ 6 ₅ 6 ₆	7 ₁ 7 ₂
1	H	1						
2	He	2						
3	Li	2	1					
4	Be	2	2					
5	B	2	2	1				
10	Ne	2	[4 4]					
11	Na	2	4	4	1			
12	Mg	2	4	4	2			
13	Al	2	4	4	2	1		
18	A	2	4	4	[4 4]			
19	K	2	4	4	4	4	—	1
20	Ca	2	4	4	4	4	—	2
21	Sc	2	4	4	4	4	1	(2)
22	Ti	2	4	4	4	4	2	(2)
29	Cu	2	4	4	[6 6 6]	1		
30	Zn	2	4	4	6	6	6	
31	Ga	2	4	4	6	6	6	1
36	K	2	4	4	6	6	6	[4 4]
37	Rb	2	4	4	6	6	6	—
38	Sr	2	4	4	6	6	6	—
39	Y	2	4	4	6	6	5	—
40	Zr	2	4	4	6	6	6	—
47	Ag	2	4	4	6	6	6	[6 6 6]
48	Cd	2	4	4	6	6	6	—
49	In	2	4	4	6	6	6	—
54	X	2	4	4	6	6	6	—
55	Ca	2	4	4	6	6	6	—
56	Ba	2	4	4	6	6	6	—
57	La	2	4	4	6	6	6	—
58	Ce	2	4	4	6	6	6	1
59	Pr	2	4	4	6	6	6	2
71	Cp	2	4	4	6	6	6	[8 8 8 8]
72	Hf	2	4	4	6	6	6	8
79	Au	2	4	4	6	6	6	8
80	Hg	2	4	4	6	6	6	8
81	Tl	2	4	4	6	6	6	8
86	Em	2	4	4	6	6	6	8
87	—	2	4	4	6	6	6	8
88	Ra	2	4	4	6	6	6	8
89	Ac	2	4	4	6	6	6	8
90	Th	2	4	4	6	6	6	8
118?	—	2	4	4	6	6	6	8

главных групп, приведя его в связь с внутренними квантовыми числами. Полученные таким образом группировки электронов для благородных газов даны в таблице 8.

ТАБЛИЦА 8.

Z	$\frac{n}{k}$	1	2	3	4	5	6
		1	1 2	1 2 3	1 2 3 4	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5 6
2	He	2					
10	Ne	2	2 6				
18	A	2	2 6	2 6			
36	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6 10		
54	X	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	
86	Em	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 0

Этот шаг Стонера устранил те затруднения, которые были у Бора при заполнении предварительно завершенных подгрупп. Ибо, по Стонеру, вовсе не должна происходить перестройка последних, а на самом деле происходит добавление следующей подгруппы. Так, Стонер допускает достройку группы из десяти электронов у элементов семейства железа, палладия и платины и группы из четырнадцати электронов у редких земель. В этом представлении промежуточные оболочки Ладенбурга получают простейшее истолкование; вместе с тем общая схема периодической системы (рис. 3) и главных групп электронов у благородных газов, по Бору (табл. 5), не испытала ни малейшего изменения.

Одновременно со Стонером аналогичное асимметричное распределение предложил Мэн Смит (Main Smith), при чем он пользовался на ряду с химическими, также и спектроскопическими данными.

10. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУПП.

Так как Стонер пользуется тремя квантовыми условиями, то каждая подгруппа электронов определяется тремя квантовыми символами n , k , j . Максимальное число электронов в подгруппе, по Стонеру, равно $2j$. Физический смысл этого утверждения сводится к тому, что число возможных состояний движения электронов в подгруппе также равно $2j$. Эти различные возможные орбиты электронов отличаются своей ориентировкой относительно атома как целого. Новые электроны могут входить в состав каждой подгруппы до тех

ТАБЛИЦА 9.

Обозначение по Бору и Костеру.	Прекорнее обозначение по Бору и Зоммерфельду.	Прекорнее обозначение по Костеру.	Новое обозначение по Зоммерфельду.	Соответствующие оптические термины по Зоммерфельду.	Число электронов по Стонеру.	Квантовые числа по Стонеру.			Квантовые числа по Ланде.				Число возможных расположений по В. Паули.
						n	k	j	n	k	j	m	
K	K	1 _b	K	1s	2	1	1	1	1	$\frac{1}{2}$	1	$\pm \frac{1}{2}$	$2 = 2 \times 1^2$
L _I	L ₃	2 _b	L ₁₁	2s	2	2	1	1	2	$\frac{1}{2}$	1	$\pm \frac{1}{2}$	2 } $8 = 2 \times 2^2$
II	2	2 _{1a}	2 ₁	2p ₁	2	2	2	2	2	$\frac{3}{2}$	1	$\pm \frac{1}{2}$	
III	4	2 _{2a}	2 ₂	2p ₂	4	2	2	2	2	$\frac{3}{2}$	2	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$	
M _I	M ₃	3 _b	M ₁₁	3s	2	3	1	1	3	$\frac{1}{2}$	1	$\pm \frac{1}{2}$	2 } $18 = 2 \times 3^2$
II	4	3 _{1a}	3 ₁	3p ₁	2	3	2	1	3	$\frac{3}{2}$	1	$\pm \frac{1}{2}$	
III	3	3 _{2a}	3 ₂	3p ₂	4	3	2	2	3	$\frac{3}{2}$	2	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$	
IV	2	3 _{2b}	3 ₂	3d ₂	4	3	3	2	3	$\frac{5}{2}$	2	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$	
V	4	3 _{3b}	3 ₃	3d ₃	6	3	3	3	3	$\frac{5}{2}$	3	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}$	
N _I	N ₇	4 _b	N ₁₁	4s	2	4	1	1	4	$\frac{1}{2}$	—	$\pm \frac{1}{2}$	2 } $32 = 2 \times 4^2$
II	6	4 _{1a}	4 ₁	4p ₁	2	4	2	1	4	$\frac{3}{2}$	—	$\pm \frac{1}{2}$	
III	5	4 _{2a}	4 ₂	4p ₂	4	4	2	2	4	$\frac{3}{2}$	—	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$	
IV	4	4 _{2b}	4 ₂	4d ₂	4	4	3	2	4	$\frac{5}{2}$	—	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$	
V	3	4 _{3b}	4 ₃	4d ₃	6	4	3	3	4	$\frac{5}{2}$	—	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}$	
VI	2	4 _{3a}	4 ₃	4f ₃	6	4	4	3	4	$\frac{7}{2}$	—	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}$	
VII	1	4 _{4a}	4 ₄	4f ₄	8	4	4	4	4	$\frac{7}{2}$	—	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \pm \frac{7}{2}$	
O _I	O ₅	5 _b	O ₁₁	5s	2	5	1	1	5	$\frac{1}{2}$	1	$\pm \frac{1}{2}$	2 } $18 = 2 \times 3^2$
II	4	5 _{1a}	5 ₁	5p ₁	2	5	2	1	5	$\frac{3}{2}$	1	$\pm \frac{1}{2}$	
III	3	5 _{2a}	5 ₂	5p ₂	4	5	2	2	5	$\frac{3}{2}$	2	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$	
IV	2	5 _{2b}	5 ₂	5d ₂	4	5	3	2	5	$\frac{5}{2}$	2	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$	
V	4	5 _{3b}	5 ₃	5d ₃	6	5	3	3	5	$\frac{5}{2}$	3	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}$	
P _I	P ₃	6 _b	P ₁₁	6s	2	6	1	1	6	$\frac{1}{2}$	1	$\pm \frac{1}{2}$	2 } $8 = 2 \times 2^2$
II	2	6 _{1a}	6 ₁	6p ₁	2	6	2	1	6	$\frac{3}{2}$	1	$\pm \frac{1}{2}$	
III	4	6 _{2a}	6 ₂	6p ₂	4	6	2	2	6	$\frac{3}{2}$	2	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$	

пор, пока все эти возможные орбиты не будут заняты. То обстоятельство, что число возможных ориентировок орбит электронов действительно равно $2j$, подтверждается данными относительно числа стационарных состояний периферических электронов в сильном внешнем магнитном поле.

Более детально Стонер рассмотрел случай щелочных металлов. Эти рассуждения его были затем уточнены В. Паули, которому удалось получить объяснение того, почему максимальное число электронов в главной группе равно $2n^2$. На этом мы еще остановимся ниже.

Когда, при дальнейшем развитии периодической системы, эти первоначально-периферические электроны становятся внутренними, то численные значения характеризующих их квантовых символов остаются неизменными. В пользу этого говорит тот факт, что оптические мультиплеты периферических электронов можно охарактеризовать теми же квантовыми символами, что и рентгеновские мультиплеты внутренних электронов. Переход от обычных оптических серий к рентгеновским сериям Баркла — Мозеля представляют открытые Милликэном вакуум-ультрафиолетовые линии в различной степени ионизированных атомов; при этом для мультиплетов в этой области обнаруживаются те же самые закономерности, что и в остальных частях спектра.

Таблица 9 дает сводку применяемых различными исследователями обозначений подгрупп электронов и их характеристику квантовыми числами. На ряду с характеристикой этих подгрупп соответствующими им числами электронов возник вопрос об определении уровней или ступеней энергии этих подгрупп электронов. Один из путей для такого определения состоит в определении предельной длины волны λ_A рентгеновских лучей, возбуждающих данную рентгеновскую серию, т.е. так называемой границы поглощения или (соответствующей этой длине волны) минимальной скорости v_A или же минимального потенциала V_A электронов, возбуждающих рентгеновские лучи. Обе величины, как известно, связаны соотношением

$$e V_A = h \frac{c}{\lambda_A}, \quad (13)$$

а также

$$\frac{1}{2} m v_A^2 = h \frac{c}{\lambda_A}, \quad (14)$$

если зависимость массы от скорости еще не дает существенной поправки.

Другой путь состоит в магнитном анализе вторичных электронов, возбужденных монохроматическими рентгеновскими лучами (по Де Бройлю). При освещении такими рентгеновскими лучами длины волны λ_n к нормальному фотоэлектрическому эффекту (дающему электроны со скоростью v_n) присоединяется еще селективный, обусловлен-

ный возбуждением отдельных подгрупп электронов радиатора; эти вторичные электроны пусть обнаруживают скорость v_s . Разность кинетических энергий тех и других электронов (нормального и селективного фото-эффекта) равна как раз энергии A возбужденной группы электронов. Поскольку поправка на зависимость m от скорости несущественна, мы имеем:

$$\frac{1}{2} m v_s^2 = \frac{1}{2} m v_n^2 - A = h \frac{c}{\lambda_n} A. \quad (15)$$

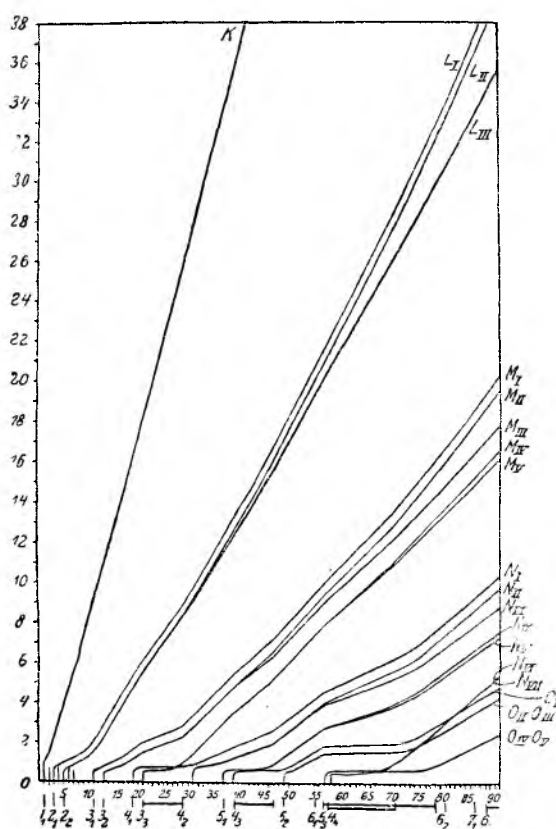


Рис. 4. Квадратные корни из спектральных термов рентгеновских спектров в зависимости от атомного номера.

ментов, то эти значения при убывании Z уменьшаются и для известных элементов обращаются в нуль. Аналогичное имеет место для волновых чисел линий рентгеновских серий, связанных с данным уровнем энергии. Если же рассмотреть относительную яркость этих линий внутри периодической системы или величину скачка интенсивности у границы поглощения рентгеновских абсорбционных серий, то эти величины в довольно широких пределах остаются постоянными;

Этот метод особенно важен для определения энергии таких подгрупп, которым соответствуют длины волн рентгеновских лучей, значительно более короткие, нежели те, которые доступны определению с помощью кристаллической решетки.

Величины энергии отдельных подгрупп, определенные различными методами, хорошо между собою совпадают. Наиболее обильный материал дают spectroграфические данные, обработанные при посредстве комбинационного принципа; в таких спектроскопических данных энергия обычно выражается через волновое число, разделенное на постоянную Ридберга $\left(\frac{1}{\lambda R}\right)$.

Если сопоставить различные значения энергии, соответствующие ряду эле-

затем, начиная с известного значения Z , они начинают испытывать все более сильное ослабление и, наконец, становятся недоступными для измерений. Объяснение здесь сводится к тому, что максимальное число электронов соответствующей подгруппы при Z , начиная с которого обнаруживается уменьшение интенсивности, — что это число электронов начинает уменьшаться и для нулевой интенсивности линий обращается в нуль.

11. ЗАВЕРШЕНИЕ ПОДГРУПП.

Теория Стонера — Паули, объясняющая максимальное число электронов в отдельных группах, недостаточна для объяснения того, почему известные группировки электронов обладают свойствами благородных газов. Ибо существуют благородные газы лишь с небольшим числом полностью занятых подгрупп, из совокупности тех, которые представляются возможными с квантовой точки зрения и которые показаны в таблице 10. Последние получены путем последовательного присоединения электронов к уже заполненным подгруппам, при чем всякая подгруппа развивается только тогда, когда все предшествующие, т.-е. подгруппы с меньшим n , полностью заняты. Элементы, поставленные в круглые скобки, в определенных термах обнаруживают магнитный момент, равный нулю. Можно ли у Ni реализовать „электронный изомер“ со структурой, отвечающей таблице 10, этот вопрос мы пока оставим открытым. Этому отклонению действительных

ТАБЛИЦА 10.

Z	$\frac{n}{k}$	1		2		3			4				5					6	
		1	1 2	1 2 3	1 2 3 4	1 2 3 4 5	1 2												
2	He	2																	
4	(Be)	2	2																
10	Ne	2	2 6																
12	(Mg)	2	2 6	2															
18	A	2	2 6	2 6	6														
28	[Ni]	2	2 6	2 6 10															
30	(Zn)	2	2 6	2 6 10															
36	Kr	2	2 6	2 6 10															
46	(Pd)	2	2 6	2 6 10															
60	[Nd]	2	2 6	2 6 10															
62	[Sm]	2	2 6	2 6 10															
68	[Er]	2	2 6	2 6 10															
78	[Pt]	2	2 6	2 6 10															
92	[U]	2	2 6	2 6 10															
110		2	2 6	2 6 10															
112		2	2 6	2 6 10															
118		2	2 6	2 6 10															

ТАБЛИЦА 11.

n	k	j	K_I	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_I	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_V	N_{VI}	N_{VII}	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}	$O_V - O_{IX}$	P_I	P_{II}	P_{III}	P_{IV}	$P_V - P_{XI}$	Q_I	O_{II}	
	1				2				3						4							5					6			7	
	1		1	1	2	2	1	2	2	3	3	1	2	2	3	3	4	4		1	2	2	3	3-5	1	2	2	3	3-6	1	2-
	1		1	1	1	2	1	1	2	2	3	1	1	2	2	3	3	4		1	1	2	2	3-5	1	1	2	2	3-6	1	1-
II	1		1																												
He	2		2																												
Li	3		2	1																											
Be	4		2	2																											
B	5		2	2	1																										
C	6		2	2	2																										
N	7		2	2	2	1																									
O	8		2	2	2	2																									
F	9		2	2	2	3																									
Ne	10		2	2	2	4																									
Na	11		2	2	2	4	1																								
Mg	12		2	2	2	4	2																								
Al	13		2	2	2	4	2	1																							
Si	14		2	2	2	4	2	2																							
P	15		2	2	2	4	2	2	1																						
S	16		2	2	2	4	2	2	2																						
Cl	17		2	2	2	4	2	2	3																						
A	18		2	2	2	4	2	2	4																						
K	19	2	2	2	2	4	2	2	4			1																			
Ca	20						2	2	4			2																			
Sc	21						2	2	4	(1)		(2)																			
Ti	22						2	2	4	(2)		(2)																			
V	23						2	2	4	(3)		(2)																			

ТАБЛИЦА 12.

n	K_I	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_I	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_V	N_{VI}	N_{VII}	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}	$O_V - O_{IX}$	P_I	P_{II}	P_{III}	P_{IV}	$P_V - P_{XI}$	Q_I	Q_{II}
k	1	1	2	2	1	2	3	3	3	1	2	2	3	3	4	4	1	2	2	3	3—5	1	2	2	3	3—6	1	2
j	1	1	1	2	1	1	2	2	3	1	1	2	2	3	3	4	1	1	2	2	3—5	1	1	2	2	3—6	1	1
Z																												
Cr 24					2	2	4	(4)		(2)																		
Mn 25					2	2	4	(3)	(2)	(2)																		
Fe 26					2	2	4	(3)	(3)	(2)																		
Co 27					2	2	4	(3)	(4)	(2)																		
Ni 28					2	2	4	(3)	(5)	(2)																		
Cu 29					2	2	4	4	6	(1)																		
Zn 30					2	2	4	4	6	2																		
Ga 31					2	2	4	4	6	2	1																	
Ge 32					2	2	4	4	6	2	2																	
As 33					2	2	4	4	6	2	2	1																
Se 34					2	2	4	4	6	2	2	2																
Br 35					2	2	4	4	6	2	2	3																
Kr 36	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4																
Rb 37	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4					1											
Sr 38										2	2	4					2											
Y 39										2	2	4	(2)				(2)											
Zr 40										2	2	4	(2)				(2)											
Nb 41										2	2	4	(3)				(2)											
Mo 42										2	2	4	(4)				(2)											
Ma 43										2	2	4	(4)	(1)			(2)											
Ru 44										2	2	4	(4)	(2)			(2)											
Rh 45										2	2	4	(4)	(3)			(2)											
Pd 46										2	2	4	(4)	(4)			(2)											

ТАБЛИЦА 13.

	K _I	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V	N _I	N _{II}	N _{III}	N _{IV}	N _V	N _{VI}	N _{VII}	O _I	O _{II}	O _{III}	O _{IV}	O _V — O _{IX}	P _I	P _{II}	P _{III}	P _{IV}	P _V — P _{XI}	Q _I	Q _{II}
<i>n</i>	1		2				3					4						5						6			7	
<i>k</i>	1	1	2	2	1	2	2	3	3	1	2	2	3	3	4	4	1	2	2	3	3—5	1	2	2	3	3—6	1	2—
<i>j</i>	1	1	1	2	1	1	2	2	3	1	1	2	2	3	3	4	1	1	2	2	3—5	1	1	2	2	3—6	1	1—
Z																												
Ag 47										2	2	4	4	6			1											
Cd 48										2	2	4	4	6			2											
In 49										2	2	4	4	6			2	1										
Sn 50										2	2	4	4	6			2	2										
Sb 51										2	2	4	4	6			2	2	1									
Te 52										2	2	4	4	6			2	2	2									
I 53										2	2	4	4	6			2	2	3									
X 54	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	4									
Cs 55	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	4			1						
Ba 56																	2	2	4			2						
La 57																	2	2	4	(1)		(2)						
Ce 58														1			2	2	4	(1)		(2)						
Pr 59														2			2	2	4	(1)		(2)						
Nd 60														3			2	2	4	(1)		(2)						
— 61														4			2	2	4	(1)		(2)						
Sa 62														5			2	2	4	(1)		(2)						
Eu 63													(5)	(1)			2	2	4	(1)		(2)						
Gd 64													6	1			2	2	4	(1)		(2)						
Tb 65													6	2			2	2	4	(1)		(2)						
Dy 66													6	3			2	2	4	(1)		(2)						
Ho 67													6	4			2	2	4	(1)		(2)						
Er 68													6	5			2	2	4	(1)		(2)						
Tu 69													6	6			2	2	4	(1)		(2)						

ТАБЛИЦА 13 (продолжение).

n	K_I	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_I	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_V	N_{VI}	N_{VII}	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{VI}	O_V	$-O_{IX}$	P_I	P_{II}	P_{III}	P_{IV}	P_V	$-P_{XI}$	Q_I	Q_{II}
k	1	2	2	2	1	2	2	3	3	1	2	2	3	3	4	4	1	2	2	3	3—5		1	2	2	3	3—6		1	2—
j	1	1	1	2	1	1	2	2	3	1	1	2	2	3	3	4	1	1	2	2	3	5	1	1	2	2	3—6		1	1—
Z																														
Ad 70														6	7		2	2	4	(1)			(2)							
Cp 71														6	8		2	2	4	(1)			(2)							
Hf 72														6	8		2	2	4	(2)			(2)							
Ta 73														6	8		2	2	4	(3)			(2)							
W 74														6	8		2	2	4	(4)			(2)							
Re 75														6	8		2	2	4	(4)	(1)		(2)							
Os 76														6	8		2	2	4	(4)	(2)		(2)							
Ir 77														6	8		2	2	4	(4)	(3)		(2)							
Pt 78														6	8		2	2	4	(4)	(4)		(2)							
Su 79														6	8		2	2	4	4	6		(1)							
Hg 80														6	8		2	2	4	4	6		(2)							
Tl 81														6	8		2	2	4	4	6		2	1						
Pb 82														6	8		2	2	4	4	6		2	2						
Bi 83														6	8		2	2	4	4	6		2	2	1					
Po 84														6	8		2	2	4	4	6		2	2	2					
— 85														6	8		2	2	4	4	6		2	2	3					
Em 86	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6		2	2	4					
— 87	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6		2	2	4				1	
Ra 88																							2	2	4				2	
Ac 89																							2	2	4	(1)			(2)	
Th 90																							2	2	4	(2)			(2)	
Pa 91																							2	2	4	(3)			(2)	
U 92																							2	2	4	(4)			(2)	

благородных газов от „идеальных с квантовой точки зрения“ соответствует отклонение действительных длин периодов 2, 8, 8, 18, 18, 32 от „квантово-идеальных“ 2, 8, 18, 32.

Бор пытался найти объяснение этим невязкам, вовлекая в рассмотрение энергетическую сторону дела. Электрон, который присоединяется после завершения действительного благородного газа, связывается в орбите с квантовым числом, на единицу большим, так как энергия такого связывания меньше, нежели энергия связывания в еще незавершенной подгруппе с главным квантовым числом периферических электронов благородного газа. Вместе с тем, в нормальном состоянии должны заполняться такие орбиты, которым соответствует меньшая энергия.

Образование электронных групп у элементов первых трех периодов, насколько можно судить, происходит вполне „квантово-идеально“ (см. таблицу 11). Бор обосновал это утверждение спектроскопическими соображениями. Прием его, как известно, состоял в рассмотрении связывания все новых электронов в поле ядра с зарядом $+Ze$. Присоединение одного электрона происходит путем связывания его на орбите с квантовыми числами $n=1$, $k=1$, $j=1$ соответственно нормальному состоянию (терм серии Лаймена); этот случай характеризуется, по Ланде, величиной m равной около $+\frac{1}{2}$. Второй электрон может в таком случае быть связанным только на орбите $n=1$, $k=1$, $j=1$ и $m=-\frac{1}{2}$, соответственно нормальному состоянию гелия. В метастабильном состоянии гелия на ряду с орбитой ($n=1$, $k=1$, $j=1$) существует еще орбита ($n=2$, $k=1$, $j=1$).

Так как, по Стонеру—Паули, возможны всего две орбиты 1_1 (т.-е. $n=1$, $k=1$), то первый период охватывает только два элемента, третий электрон присоединяется на орбите 2_{11} (т.-е. $n=2$, $k=1$, $j=1$), о чем свидетельствует дуговой спектр лития. Эта орбита 2_{11} , вследствие своей эксцентричности, проникает далеко внутрь орбит 1_1 . Тем самым, по Бору, осуществляется интимная связь орбит электронных групп, характеризуемых различными квантовыми числами, в противоположность большей независимости связывания электрона одной и той же группы. Четвертый электрон связывается также на орбите 2_{11} , при чем эта группа оказывается заполненной, так как в нашем распоряжении выбор всего двух значений m . Пятый электрон присоединяется на орбите 2_2 , что подтверждается также искровым спектром С, по Фаулеру; на той же орбите связываются также и 6-й, 7-й, 8-й, 9-й и 10-й электроны; при чем с последним электроном все возможности ориентаций для орбит 2_2 , по Ланде, оказываются исчерпанными, и период заканчивается.

Одиннадцатый электрон начинает третий период новым типом орбит, подобно тому, как это происходило у третьего и пятого элек-

тронов. Эти орбиты 3_{11} — еще более резко выраженные „кометоподобные“ орбиты, нежели орбиты 2_{11} у лития. Условия связывания двенадцатого электрона совершенно соответствуют условиям связывания четвертого; равным образом условия связывания электронов от тринадцатого до восемнадцатого совершенно соответствуют условиям при захвате пятого и т. д. до десятого электрона. О разделении подгруппы с $k=2$ на две части с двумя ($j=1$) и четырьмя ($j=2$) электронами свидетельствуют, по Стонеру, особенности электро-валентности этих элементов. Таковы: положительная четырех- и, отчасти, двухвалентность Si, положительная трех- или пятивалентность P, положительная двух-, четырех- и шестивалентность S, положительная 3, 5- и отчасти 7- валентность J и гомологов этих элементов.

С присоединением девятнадцатого электрона начинают сказываться особенности больших периодов (ср. таблицу 12), для истолкования которых Бору пришлось выдвинуть новую, энергетическую точку зрения. Девятнадцатый и двадцатый электроны (K и Ca) связываются в орбитах 4_{11} , которые, вследствие своего весьма большого эксцентриситета сильно отличаются от орбит 4_1 у H. Если теперь переходить к элементам с большим зарядом ядра, то у скандия ($Z=21$) наступает момент, когда связь в орбите 3_3 для девятнадцатого электрона превосходит связь в орбите 4_1 . Эта тенденция сказывается уже у искрового спектра Ca, который обнаруживает характерное отличие от дугового спектра K, несмотря на то, что тот и другой соответствуют связыванию девятнадцатого электрона. При дальнейшем возрастании заряда ядра можно ожидать увеличения числа электронов на 3_3 -орбитах уже в нормальном состоянии атома. Но это означает развитие внутренней группы электронов, „промежуточной“ группы по Ладенбургу. Только после ее заполнения начинается изменение свойств с увеличением заряда ядра, обычное для малых периодов. Это начинается впервые у Cu, искровой спектр которого аналогичен искровому спектру Na, хотя существование соединений Cu^{II} указывает на недостаточно сильную связь 3_3 -электронов. У следующего элемента Zn уже имеется постоянная химическая двувалентность, что объясняется соответственно прочной связью всех 3_3 -электронов. Дальнейшие элементы обнаруживают свойства, вполне аналогичные свойствам их гомологов из малых периодов.

Совершенно аналогичная картина имеет место для элементов пятого или второго большого периода. А именно: сначала у Rb и Sr заполнение весьма эксцентрических орбит 5_{11} , затем постепенное заполнение орбит 4_3 , по окончании чего дальнейшее заполнение орбит (5_1 и) 5_2 . В шестом периоде в начале происходит аналогичное описанному выше, т.-е. заполнение орбит 6_{11} у Cs и Ba. Но теперь уже не только орбиты 5_3 , но также и 4_4 оказываются не заполненными окончательно, так что при возрастании заряда ядра наступает момент, когда связь на этих орбитах становится более прочной. Поскольку,

[illegible]

В то время как абсолютное количество элемента в нашей звездной системе есть свойство его ядра, распределение этого элемента в различных слоях земли зависит от его периферических электронов. При этом предполагается, что наша земля представляет собою замкнутое целое и не может ни терять элементов, — например, вследствие скорости молекулярного движения, преодолевающей притяжения земли, — ни приобретать их, например, в виде радиоактивных атомов отдачи с нашего солнца. При попытках заполнить пустые места периодической системы весьма существенна не только вероятная частота, но и то, с какими веществами вместе встречается этот гипотетический элемент.

В этом направлении за последние годы произведены важные исследования, которые связаны с представлениями о строении нашей земли.

12. Геохимические особенности элементов.

К нерешенным проблемам периодической системы относятся устойчивость атомного ядра и ограниченность числа элементов и изотопов. Вопросы, связанные с ядром, в этом обзоре затронуты лишь слегка, так как его главная тема — электронные оболочки атома. Для того, чтобы, однако, рассмотреть вопрос о существовании еще неоткрытых элементов, мы должны несколько ознакомиться с законами, управляющими распределением элементов в природе. В начале нашего столетия различали на ряду с богатыми Al силикатными породами земной поверхности (соответствующий слой поэтому и был назван „саль“, или „сиаль“) еще богатые Mg глубинные силикатные породы (названные поэтому „сима“) и, кроме того, никель-содержащее ж лезное ядро (названное „нифе“). Переход от „сима“ к „нифе“ должен бы совершаться путем постепенно увеличивающихся жил нифе в симае. В. М. Гольдшмидт (1922) считает такую смесь двух веществ весьма различной плотности (приблизительно 3,6 и 7,6) в сильном поле тяготения земли неустойчивой. Он допускает поэтому существование промежуточного сульфидного слоя, который, главным образом, состоит из сернистого железа и магнетита. Принимая во внимание еще воздушную оболочку земли, Гольдшмидт различает вместе с тем четыре группы элементов по месту, где они встречаются: атмофилы (от „атмосфера“), литофилы (силикатная оболочка), халькофилы (сульфидная оболочка) и сидерофилы (железное ядро).

О распределении элементов во всех этих четырех группах мы узнаем из анализов воздуха, океана, силикатных пород и различных метеоритов; далее указания дает металлургический опыт и специальные экспериментальные исследования. Отсюда открывается возможность, на основании относительной частоты элементов, слагающих земную кору, делать заключения о составе земного ядра. При этом предполагается, что первоначально существовала однородная

жидкая масса, в которой при охлаждении постепенно происходило разделение фаз так, однако, что отдельные жидкие фазы (силикатная, сульфидная, металлическая) при разделении не находились в равновесии.

В согласии с этими представлениями Гольдшмидта находятся теоретические и экспериментальные работы Таммана (1923/1924) о строении земного ядра. Тамман выводит свои заключения косвенным путем на основании ряда физико-химических соображений; так,

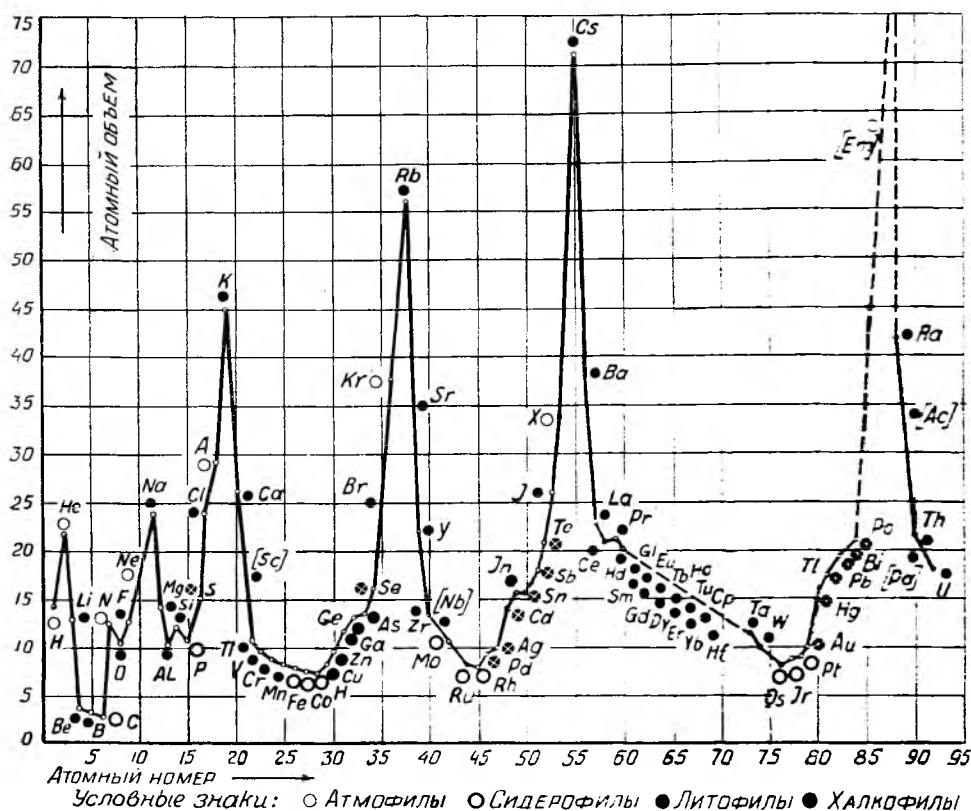


Рис. 5.

из относительной электроположительности металлов по сравнению с железом, часто попадающим уже в силикатной оболочке земли, можно заключить о накоплении его в центре земли.

Распределение элементов по четырем упомянутым геохимическим группам приводит к известным простым закономерностям, если рассматривать относительную частоту распределения элементов в связи с кривой атомных объемов (в функции атомного номера, рис. 5). Все сидерофильные элементы приходятся в минимумах кривой; все халькофильные лежат на восходящих ветвях кривой; все литофильные элементы лежат на нисходящих ветвях кривой; к этим элементам

относятся также галоиды и те элементы, у которых атомные ионы имеют характер благородных газов с завершенной оболочкой электронов. К атмосферным элементам относятся все благородные газы, H_2 и N_2 .

13. Заполнение и ограничение системы.

Уточнение рентгеновской спектроскопии и детальное исследование рентгеновских спектров элементов сделало возможным открытие и изолирование элемента Z 72, гафния. Уже Ридберг в 1913 году приписал элементу, предшествующему таллию, нормальную четырехвалентность, в противоположность остальным редким землям (не считая Ce и Pr). Того же взгляда придерживался и Коссель. Но только Бор в связи со своей теорией периодической системы со всей энергией отстаивал это утверждение и дал толчок экспериментальной работе Хевеши и Костера, которая завершилась подтверждением взглядов Бора.

В 1925 году были открыты недостающие гомологи марганца — мазурий (Z 73) и рений (Z 75). Открытие было сделано О. Бергом, В. Ноддаком и И. Такке в результате весьма энергичного исследования вопроса, после 1000-кратного обогащения руды. Наконец, совсем недавно (1926), открыт долго и тщетно разыскивавшийся элемент Z 61 — иллиний.

В конце периодической системы располагается ряд радиоэлементов, начинающийся непосредственно вслед за Tl Z 81 и идущий до урана Z 92. Возникает вопрос, не существует ли у элементов Po Z 84, Em Z 86, Ra Z 88, Ac Z 89, Pa Z 91 (и у еще неизвестных — экаиода Z 85 и экацезия Z 87), у которых пока известны лишь более или менее быстро распадающиеся изотопы, — изотопов более устойчивых. В связи с высказанным Резерфордом взглядом, согласно которому радиоактивность основана на „возбужденных“ состояниях ядра, постановка подобного вопроса представляется вполне уместной. Возможность существования „изотопов высших порядков“ обсуждалась уже в 1918 г. Стеф. Мейером, который рассматривал случаи, когда ядра, при одинаковом заряде и одинаковом атомном весе могут обладать различным расположением структурных единиц и вследствие этого различной устойчивостью.

Автор еще в 1914 г. указывал на то, что такие изотопы высших порядков могли бы объяснить изменение скорости распада при α -и β -превращениях ядер, обладающих одинаковым зарядом, но различной массой. Он получил при этом правило, которое является видоизменением и обобщением правила, ранее установленного Фаянсом. Правило это состоит в том, что у α -излучателей при данном заряде ядра скорость превращения с убыванием атомного веса сначала возрастает до некоторого максимума, а затем очень быстро падает.

(Пример: изотопы Po Z 84.) Если теперь построить такие кривые для различных групп элементов, то огибающая всех этих кривых, проходящая через их максимумы, имеет тот же характер, что и кривая, построенная для одинакового атомного номера и разных атомных весов. Для β -излучателей кривые имеют противоположный ход.

Это правило автора позволяет предсказать для неизвестных изотопов, при определенном заряде ядра, вероятности их распада с испусканием α - или β -лучей. Можно думать, что правило это не ограничивается известными радиоэлементами, заключенными между Tl и U , но что его можно проследить и для меньших атомных весов, исходя из представления о радиоактивности всех элементов. В то же время оно позволяет делать предсказания относительно скорости распада элементов, которые могли бы располагаться за ураном и которые можно бы назвать „транс-уранами“.

Таким образом, автор пришел к заключению, что как эканод, так и экапезий должны иметь радиоактивные изотопы в виде α -излучателей с весьма малым периодом распада. Виддоусон и Рессель (1924) ожидали, что оба эти элемента должны быть радиоактивными потомками изотопа Ra с атомным весом $A=233$, при чем Z 87 должен иметь атомный вес $A=221$, а Z 85 $A=215$ и оба должны быть α -излучателями. По Гольдшмидту, одновалентный ион эканода должен быть литофильным, тогда как неионные соединения эканода — халькофильны; экапезий же, по Гольдшмидту, должен быть в высокой степени литофильным.

Ряд известных элементов обрывается на уране Z 92. Существуют ли на самом деле „транс-ураны“? Этот обрыв периодической системы у урана можно было бы объяснить тремя причинами: 1. Неустойчивость соответствующих ядер. 2. Неустойчивость соответствующих атомов, обусловленная взаимодействием между ядром и окружающим его электроном: в результате этого взаимодействия электроны падают на ядро и не дают возможности заряду ядра увеличиваться. 3. Отсутствие этих транс-уранов в доступных нам породах, обусловленное электронными (химическими) свойствами атома. Все эти возможности уже подверглись обсуждению.

Относительно неустойчивости ядра можно сделать заключение на основании упомянутого правила автора. Оказывается, что элементы, непосредственно следующие за Z 92, должны иметь короткую продолжительность жизни. Элементы с большой продолжительностью жизни должны встречаться только между Z 98 и Z 102, а затем снова Z 108 и Z 110; в промежутках же должны располагаться быстро-распадающиеся радиоактивные элементы.

Неустойчивость, обусловленная электронами, окружающими ядро, в первые годы существования теории Рёзерфорда—Бора совсем не принималась во внимание. Только после того как Шредингер

и Бор ввели понятие об орбитах с большим эксцентриситетом (Tauschbahnen), т.-е. о таких орбитах периферических электронов, двигаясь по которым электрон в части своего пути близко подходит к внутренним орбитам, — только после этого начали учитывать упомянутую возможность неустойчивости. Росселанд привлек эти орбиты для объяснения радиоактивности элементов с большим Z и для объяснения ограниченности периодической системы. Бор сам, вскоре после Росселанда, указал на то, что электрон должен упасть на ядро, если квантовые числа его орбиты удовлетворяют соотношению $\frac{Z_{eff}}{k} = \frac{hc}{2\pi e^2} = 137$, т.-е. если наименьшее значение k есть 1, то гра-

ница периодической системы лежит у $Z_{eff} = 137$; если же $k_{min} = \frac{1}{2}$

(см. табл. 3), то $Z_{eff} = 68,5$, предполагая допустимость подобных упрощенных вычислений. Зоммерфельд (1924) справедливо указал, что проблема периодической системы будет решена только тогда, когда будет объяснена не только длина отдельных периодов, но также и граница всей системы.

Третья возможность связана с физико-химическими свойствами элементов, следующих за У. В. М. Гольдшмидт высказал мнение (1924), что элементы Z 94, Z 95 и Z 98 должны быть высшими гомологами платиновой группы. Он предложил для этих элементов название — „группа нептуния“ и полагал, что уже с современными методами и средствами можно отыскать, по крайней мере, Z 94 и Z 96 в платиновых рудах или в иридийном осмии, предполагая, что эти элементы достаточно долговечны. Вместе с тем, по Гольдшмидту, периодическая система лишь кажущимся образом кончается на Z 92, ибо это есть последний из известных литофильный элемент, а следующие элементы, без сомнения, определенно сидерофильны. Лишь элемент Z 119, существование которого, разумеется, весьма проблематично, должен быть вновь типично-литофильным. Эти предположения о возможных геохимических особенностях, еще неизвестных, представляют собою простую экстраполяцию по кривой атомных объемов Гольдшмидта (см. рис. 5), в предположении известной гомологичности периферических электронных (особенно химических) свойств.

14. Свойства транс-уранов.

Для того, чтобы приступить к отысканию тех из транс-уранов, которые предположительно обладают достаточной продолжительностью жизни, нужно попытаться нарисовать картину их возможных свойств. Эти свойства, прежде всего, зависят у транс-уранов от длины седьмого периода, следующего за эманацией (Z 86). Если, как это предполагает автор, этот ряд имеет 18 элементов, то транс-ураны — как

показывает уже один взгляд на таблицу 14 — должны быть высшими гомологами элементов периода Cs—Em. В таком случае Eka Em будет Z 104.

Если, однако, этот седьмой период содержит не 18, но 32 элемента, как предполагал уже Ридберг (1913) и позднее Бор (1922), то экзманацией должен быть уже Z 118, и в этом ряду где-то должно найтись место для 14 элементов, аналогично следующим за лантаном 14 элементам редких земель, весьма сходных между собою в химическом отношении. Удобно было бы объединить эту группу в 14 элементов и дать ей общее название, прибавляя окончание „иды“ к названию непосредственно предшествующего ей элемента; именно таким образом сконструировано, предложенное Гольдшмидтом (1925) название для редких земель — „лантаниды“. Бор допускает в своей теории периодической системы подобную пристройку группы из 14 электронов вскоре после урана, но не у этого элемента непосредственно, а где-то между Z 94 и Z 107. Никаких аргументов в пользу этого допущения Бор не приводит. Поэтому необходимо рассмотреть подробнее пристройку такой группы. Самые элементы — пока еще недостаточно ясно место, где начинается их пристройка — мы назовем „транс-ураниды“, не предпрешая этим вопроса о том, не начинается ли их развитие еще до урана.

С точки зрения изложенной квантовой теории периодической системы эта „пристройка транс-уранидов“ означает заполнение группы электронов O_{VI}, VII с $n=5$ и $k=4$. Прилагаема: таблица 15 дает расположение электронов для двух упомянутых возможностей: Eka Em Z 104 или Z 118.

ТАБЛИЦА 15.

	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}	O_V	O_{VI}	O_{VII}	P_I	P_{II}	P_{III}	P_{IV}	$P_{V...}$	Q_I	Q_{II}	Q_{III}
	1	2	5		3	4		1	2	6		3	1	2	
Z 104	2	2	4	4	6			2	2	4	4	6	2	2	4
Z 118	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4

В других местах периодической системы это присоединение электронов для заполнения промежуточной группы происходит после третьего элемента каждого периода: Sc—Ti; Y—Zr, La—Ce, Ac—Th. Здесь в случае периода урана, при условии справедливости правила Ридберга, происходит запаздывание в заполнении еще не полностью занятых подгрупп O_{VI}, VII . Быть может, в этом сказывается „последствие“ влияния атомного объема элементов, следующих за редкими землями, обусловленного заполнением подгрупп N_{VI}, VII .

у этих элементов. При полной гомологичности элементов между Ека Та и Ека Ем ряду элементов от Та до Ем, для первых получается следующее распределение электронов по подгруппам Р и Q (ср. табл. 16).

В то время как эта таблица соответствует обоим распределениям электронов Ека Ем, указанным в таблице 15, заполнение группы в четырнадцать электронов, т.-е. подгрупп O_{VI}, VII , должно происходить в соответствии с табл. 17, где 14 транс-уранидов обозначены буквами греческого алфавита от α до ξ . Уже переменная валентность ряда элементов от Та до Ека V позволяет ожидать того же и для их высших гомологов, как это и показывает табл. 16. То же справедливо и для соответствующих этим элементам транс-уранидов; из них некоторые, как α , β , ε , ζ и δ , могут обнаруживать и другие валентности. Ибо у редких земель, вообще говоря, отличающихся постоянной трехвалентностью, другие валентности проявляются только у первых элементов, где начинается заполнение подгрупп, и у последних элементов, соответствующих окончательному заполнению первой подгруппы. А именно: Се и Tb могут быть также четырехвалентными, Sm и Eu — двухвалентными, Pr — четырех- и пятивалентным. Поэтому заполнение рассматриваемой четырнадцати-электронной группы, быть может, уже начинается после Th (Z 92) или после Pa (Z 93), т.-е. Pa и U могут быть первыми торидами с валентностью, отличающейся от Th, а уран мог бы быть первым протактинидом с валентностью, отличающейся от Pa. Имеющиеся данные относительно строения U недостаточны для того, чтобы сделать выбор между этими возможностями.

Если обратимся теперь к возможным геохимическим особенностям транс-уранов, то изложенное выше предположение Гольдшмидта об элементах Z 94 и Z 96, как группе экаплатины, с нашей точки зрения, представится одной из нескольких возможностей. Если U — торид или протактинид (что, впрочем, предполагает изменение квантовых чисел электронных групп, указанных в таблице 13) или если транс-ураниды — на самом деле ураниды, то ряд литофильных элементов простирается не дальше Z 106, предполагая достаточную устойчивость элементов. Если же транс-ураниды начинаются между Tri Mn и Ека Pt., то ряд сидерофильных элементов начинается не ранее Z 93 и кончается не далее Z 110. Наконец, если транс-ураниды начинаются только после Ека Au, то начало халькофильных элементов лежит уже у Z 97, а конец может лежать только у Z 117; див-иод мог бы быть уже явно металлическим и халькофильным. При исследовании горных пород на транс-ураны следует иметь в виду изложенные точки зрения. Возможно, что частично-литофильный экаплатиновый характер Tri Mn и также группы (в значительно меньшей степени) по сравнению с Tri Mn и платиновой группой до пристройки транс-уранидов обусловливается повышением электроположительности.

ТАБЛИЦА 16.

Z	n k	P _I 1	P _{II} 2	III 4	P _{IV} 6 3...	v...	P _{VI} 6	Q _I 1	Q _{II} 7 2...	Q _{III} ...
87	Eka Cs	2	2	4				1		
88	Ra	2	2	4				2		
89	Ac	2	2	4	(1)			(2)		
90	Th	2	2	4	(2)			(2)		
	Eka Ta	2	2	4	(3)			(2)		
	Eka W	2	2	4	(4)			(2)		
	Tri Mn	2	2	4	(4)	1)		(2)		
	Eka Os	2	2	4	(4)	(2)		(2)		
	Eka Ir	2	2	4	(4)	(3)		(2)		
	Eka Pt	2	2	4	(4)	(4)		(2)		
	Eka Au	2	2	4	4	6		(1)		
	Eka Hg	2	2	4	4	6		(2)		
	Eka Tl	2	2	4	4	6		2	1	
	Eka Pb	2	2	4	4	6		2	2	
	Eka Bi	2	2	4	4	6		2	2	1
	Eka Po	2	2	4	4	6		2	2	2
	Dwi I	2	2	4	4	6		2	2	3
	Eka Em	2	2	4	4	6		2	2	4

ТАБЛИЦА 17.

n k	O _I 1	O _{II} 2	III 4	O _{IV} 5 3	v	O _{VI}	VII 4
	2	2	4	4	6		
α	2	2	4	4	6	1	
β	2	2	4	4	6	2	
γ	2	2	4	4	6	3	
δ	2	2	4	4	6	4	
ε	2	2	4	4	6	5	
ζ	2	2	4	4	6	(5)	(1)
η	2	2	4	4	6	6	1
θ	2	2	4	4	6	6	2
ι	2	2	4	4	6	6	3
κ	2	2	4	4	6	6	4
λ	2	2	4	4	6	6	5
μ	2	2	4	4	6	6	6
ν	2	2	4	4	6	6	7
ξ	2	2	4	4	6	6	8
	2	2	4	4	6	6	8

Из предшествующих рассуждений следует, что элементы Z 107 — Z 110 должны быть, во всяком случае, сидерофильны. Этого могло бы не быть единственно в том случае, если бы ряд транс-уранидов начинался бы только после Ека Au, что, однако, мало правдоподобно, ибо это означало бы смещение группы четырнадцати элементов, по крайней мере, на семь мест. Далее, экстраполяция, произведенная автором, показывает, что в области между Z 108 и Z 110 нужно ожидать существование устойчивых элементов, которые, как было показано, могли бы встречаться в ядре земли и в железных метеоритах. Автор несколько лет назад (1919 г.) в связи с высказанной им гипотезой о происхождении „проникающего излучения“ обратился к исследованию так называемой „полярной пыли“. Последняя представляет собою пыль с большим содержанием железа, найденную Норденшельдом на гренландских льдах, при чем Норденшельд приписал ей космическое происхождение. Благодаря любезности союзной транс-греландской экспедиции можно было исследовать одну из собранных проб как на радиоактивность, так и рентгенографически. Исследование дало указание на присутствие веществ, летучих при красном калении и обладающих слабой, изменяющеюся со временем радиоактивностью, которая давала возможность заключить о наличии, по крайней мере, трех элементов. Рентгенографическое исследование дало недостоверное указание на присутствие Z 108. Вследствие недостаточного количества материала эти заключения не могли быть подтверждены, однако же они — особенно последние с точки зрения изложенных теоретических предпосылок ни в коем случае не представляются невозможными. Нужно надеяться, что улучшенные методы исследования решат вопрос о существовании транс-уранов, а вместе с тем прольют новый свет на вопрос о границах периодической системы элементов.

ЛИТЕРАТУРА.

- §§ 1 и 2. G. Rudorf. Das periodische System. Hamburg und Leipzig, 1904.
 W. Ostwald. Leitlinien der Chemie. Leipzig, 1906. Das natürliche System der chemischen Elemente. Ostwalds Klassiker Nr. 68. 2. Aufl. Leipzig, 1913.
 Julius Thomsen. Zeitschr. f. anorg. Chem. 9 (18. 5), 190/3, 283, 8.
 § 3. K. Fajans. Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen. 4. Aufl. Braunschweig, 1922.
 R. Swinne. Die Naturwiss. 8. 727—34. (1920.)
 J. R. Rydberg. Zeitschr. f. anorg. Chem. 14. 66—102. (1897.) Lunds Universitets Arskrift, N. F. Abt. II, 9. Nr. 18 (1913).
 § 4. N. Bohr. Abhandlungen über Atombau, Braunschweig, 1921.
 N. Bohr. Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. 2. Auflage. Braunschweig, 1924.
 N. Bohr. Über den Bau der Atome. 2. Aufl. Berlin, 1924.
 W. Kossel. Valenzkräfte und Röntgenspektren. 2. Aufl. Berlin, 1924.
 A. Landé. Fortschritte der Quantentheorie. Dresden und Leipzig, 1922.
 2. Aufl. 1926.
 A. Sommerfeld. Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl. Braunschweig, 1924.

- E. Back und A. Landé. Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien. Berlin, 1925.
 § 5. A. Pannekoek. Bull. Astron. Inst. Neherlands. Nr. 21, II, VI, 1922.
 § 6. A. Landé. Ergebnisse d. exakt. Naturwiss. 2 (1923). 147—162. Die Naturwiss. 13. 604—606.
 W. Gerlach u. O. Stern. Zeitschr. f. Phys. 8. 40 (1921), 9. 349 (1922).
 § 7. W. Kossel. Ann. d. Phys. (4) 49. 229—362 (1916).
 R. Landenburg. Die Naturwiss. 8. 5—11 (1920). Zeitschr. f. Elektrochem. 26. 262—274 (1920).
 R. Swinne. Phys. Zeitschr. 17. 481—488 (1916).
 L. Vegard. Verh. d. D. Phys. Ges. 19. 344—353 (1917).
 E. C. Stoner. Phil. Mag. (6) 48. 719—736. (1924).
 W. Pauli. jr. Zeitschr. f. Phys. 31. 765—783 (1925).
 § 8. J. D. Main Smith. Chemistry and Atomic Structure. London, 1924, особенно Cap. XIII и XIV. Tab. 12 до 16.
 § 11. R. Swinne. Zeitschr. f. Elektrochem. 31 (1925). Wiss. Veröff. d. Siemens-Konzerns. 5. Nr. 1.
 F. Hund. Zeitschr. f. Phys. 33. 345—371, 385—889 (1925).
 F. Paneth. Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 2. 173 (1923).
 § 12. R. Swinne. Die Naturwiss. 7. 529—30 (1919).
 V. M. Goldschmidt. Zeitschr. f. Elektrochem. 28. 411—421 (1922). Die Naturwiss. 10. 918—920 (1922). Geochemische Verteilungssätze der Elemente, I; Vid. Selsk. Skriftes I Mat-nat. Kl. Nr. 3, Kristiania, 1923; II ib., Nr. 4, 1924; III (mit L. Thomasen), ib., Nr. 5, 1924; IV (mit F. Ulrich u. T. Barth), Skrifter Norske Vid. Academie, I Mat. nat. kl. Nr. 5, Oslo 1925, V (mit T. Barth u. G. Lunde), ib., Nr. 5. 1925.
 G. Tammann. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie 13. 96—100 (1923); 134 263—276, (1924).
 G. Berg. Zeitschr. f. angew. Chem. 37. 352—355 (1924).
 § 13. G. v. Hevesy. Recherches sur les propriétés du Hafnium. Danske Vid. Selsk. Math.-phys. Meed. VI, 7. 1924.
 W. Noddack, J. Tacke und O. Berg. Sitzber. d. Preuss. Acad. d. Wiss. Berlin, 1925, 400—409; Die Naturwiss. 1. 567—401 (1925).
 R. Swinne. Zeitschr. f. techn. Phys. 6. 464/5 (1925).
 P. Günther und Stranski. Zeitschr. f. phys. Chem. 106. 433—441 (1923).
 W. Prandtl u. A. Grimm. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 136. 283—288 (1924).
 E. Rutherford. J. Roy. Soc. Arts. 73, 389—402; Ref. Phys. Abstr. 1925, Nr. 1677.
 St. Meyer. Sitzber. Acad. Wien. VI a, 127. 1283 (1918); Zeitschr. f. phys. Chem. 95. 407 (1920).
 R. Swinne. Vortrag 19. VI, 1914. Chem. ges. Heidelberg. Ref. Zeitschr. f. angew. Chem. 27. 596, VII (1914).
 K. Fajans. Le Radium. 10, 171 (1913); Phys. Zeitschr. 14, 950 (1913).
 W. P. Widdowson and A. Russell. Phil. Mag. (6) 48, 293—306 (1924).
 S. Rosseland. Nature. 111. 387 (1923).
 N. Bohr. Ann. d. Phys. (4) 71, 266 (1923); Die Naturwiss. 11, 620 (1923).
 A. Sommerfeld. Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl. S. 465—470, 1924.
 § 14. N. Bohr. Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. 2. Aufl. Braunschweig, 1924, S. 126—127.
 V. M. Goldschmidt. Geochem. Verteilungsgesetze. II, S. 23, 28, 1924. v. S. 10, 53—54, 1925.
 A. E. Nordenskjöld. Öfvers. Vet. Ak. Förhandling. Stockholm 1870. Nr. 10; 1888. Nr. 4.
 R. Swinne. Die Naturwiss. 7. 529—530 (1919).