

Строение и основные свойства твердых и жидких тѣлъ.

(*Langmuir. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids*
P. I. The Chemical News. 1917, vol. 116, 3009—3013) ¹⁾.

Исходя изъ работъ W. Н. и W. L. Bragg'овъ по опредѣленію строенія кристалловъ при помощи Рентгеновскихъ лучей, авторъ приходитъ къ заключенію, что мы должны отбросить обычные представленія о молекулахъ и о раздѣленіи силъ, дѣйствующихъ между частицами твердыхъ и жидкихъ тѣлъ, на „физическія“ и „химическія“. Съ его точки зрѣнія какъ твердые, такъ и жидкія тѣла состоятъ изъ атомовъ, удерживаемыхъ „химическими силами“, (эти силы могутъ быть электромагнитнаго происхожденія). Такимъ образомъ, представленіе о молекулахъ теряетъ смыслъ, исключая случай газовъ. „Мы можемъ разсматривать твердое или жидкое тѣло, какъ одну большую молекулу“. Такія явленія, какъ плавленіе, испареніе, адсорбція, поверхностное натяженіе — все это химическія явленія.

По даннымъ Bragg'овъ каждый атомъ *Na* въ кристалъ-каменной соли окруженъ шестью равноудаленными атомами *Cl*, размѣщенными вокругъ него, какъ центра. Точно также каждый атомъ *Cl* окруженъ 6 равноудаленными атомами *Na*. Такимъ образомъ, не приходится говорить о молекулахъ хлористаго натрія. Здѣсь силы дѣйствуютъ непосредственно между атомами *Na* и *Cl*. Одновалентный характеръ *Na* въ данномъ случаѣ утраченъ. Атомъ *Na* удерживается химическими силами 6 атомовъ *Cl*. Если придерживаться обычныхъ представленій о валентности, мы должны сказать, что валентность *Na* распределена между шестью атомами *Cl*.

При испареніи, при высокой температурѣ, атомы попарно оставляютъ поверхность кристалла, образуя молекулу *NaCl*, такъ что молекулы получаютъ во время испаренія, хотя, какъ таковыя, онѣ не существовали внутри кристалла. Отсюда слѣдуетъ, что испареніе надо разсматривать, какъ химическое явленіе.

Langmuir разбираетъ рядъ кристалловъ (*ZnS*, *CaF₂*, *CaCO₃* и т. д.), гдѣ убѣждается въ томъ, что каждый атомъ того или иного элемента соединенъ во много разъ большимъ числомъ атомовъ, чѣмъ это слѣдовало бы по его нормальной валентности.

Этотъ фактъ въ сущности не находится въ противорѣчіи съ современными теоріями о химическомъ строеніи вещества. Основываясь на теоріи Werner'a (о первичной и остаточной валентностяхъ) и работахъ R. Abegg'a, Stark'a, J. J. Thomson'a и Lewis'a авторъ приходитъ къ заключенію, что, дѣйствительно, строеніе кристалловъ можетъ быть объяснено съ точки зрѣнія первичной и остаточной валентностей. При этомъ въ отличіе отъ Werner'a, по которому соединенія перваго порядка обусловлены примарной валентностью (*H₂O*, *Na Cl* и т. д.) и только тогда, когда простыя соединенія перваго порядка образуютъ соединенія высшихъ порядковъ, проявляется дѣйствіе остаточной валентности (*BaCl₂*, *2H₂O*), Langmuir приходитъ къ заключенію, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ остаточная валентность играетъ первенствующую роль, какъ, напримѣръ, въ случаѣ кристалловъ хлористаго натрія или

¹⁾ Здѣсь изложена только часть статьи, относящаяся къ ученію о твердыхъ тѣлахъ. Дальнѣйшее будетъ изложено при полученіи послѣдующихъ ММ'-овъ.

флюорита (CaF_2). Такъ, напримѣръ, атомы Na и Cl при высокихъ температурахъ, образуя $NaCl$, удерживаются первичной валентностью. Но если температура понижается, то остаточная валентность окончательно замѣняетъ первичную, ибо первичная валентность не можетъ быть причиной образованія молекулъ, близкихъ къ молекуламъ твердаго тѣла.

Всѣ соединенія полярнаго типа построены изъ атомовъ, связанныхъ остаточными валентностями. Если терминомъ „молекула“ обозначать группу атомовъ, могущую изъ газоваго состоянія переходить въ твердое (или жидкое) состояніе и наоборотъ, то мы должны сказать, что вовсе нѣтъ молекулъ въ большинствѣ неорганическихъ соединеній.

Лучше опредѣлять молекулу, какъ *группу атомовъ, удерживаемыхъ атомными силами*.

Вводя понятіе о „групповой молекулѣ“, какъ агрегатъ атомовъ, находящихся въ такомъ взаимоотношеніи, что атомы въ группѣ могутъ различаться отъ атомовъ внѣ группы, при чемъ атомы связаны первичными валентностями, а „групповыя молекулы“ вторичными (остаточными), мы приходимъ къ правилу, что неполярныя соединенія состоятъ изъ такихъ „групповыхъ молекулъ“, образуя большую „кристаллическую молекулу“, включаютъ всю твердую массу.

Что касается силъ, дѣйствующихъ между атомами, то необходимо предполагать присутствіе, какъ силъ притяженія, такъ и отталкиванія. О силахъ отталкиванія Langmuir заключаетъ изъ малой величины коэффициента сжатія и изъ величинъ удѣльныхъ теплотъ, при чемъ опредѣляетъ отсюда, что атомы колеблются около нѣкоторыхъ положеній равновѣсія и находятъ время отдѣльнаго колебанія атома равнымъ $1,8 \cdot 10^{-13}$ сек. и время, необходимое атому, чтобы придти въ тепловое равновѣсіе съ сосѣднимъ атомомъ равнымъ $\frac{1}{1800}$

времени отдѣльнаго колебанія. Это указываетъ, что движенія отдѣльнаго атома должны быть сильно демфированы.

Далѣе Langmuir приходитъ къ заключенію, что вслѣдствіе того, что твердыя тѣла состоятъ изъ атомовъ или „групповыхъ молекулъ“, связанныхъ остаточными валентностями, мы должны ожидать, что въ твердомъ состояніи всякая комбинація атомовъ или „групповыхъ молекулъ“ можетъ быть мыслима и если мы не получаемъ любыхъ металлическихъ соединеній при изученіи сплавовъ (надо сказать, что изслѣдованія Tamman'a показали, что большинство такихъ металлическихъ соединеній не укладывается въ рамки обычной теоріи валентности), то это происходитъ исключительно потому, что въ моментъ отверденія атомы располагаются наиболѣе устойчивымъ образомъ; съ развитіемъ техники полученія сплавовъ, мы можемъ ожидать любыхъ сочетаній атомовъ. Съ его точки зрѣнія минералы или комплексныя соли любого состава вполне объяснимы.

Изъ сравненія скрытой теплоты парообразованія, какъ энергіи, необходимой на отдѣленіе атомовъ твердаго металла отъ каждаго другого атома, съ энергіей сжатія, необходимой для уменьшенія разстоянія между атомами, Langmuir получаетъ предѣлы дѣйствія атомныхъ силъ. При этомъ оказывается, что притягательная сила между атомами достигаетъ maximum'a, когда атомы удаляются на разстояніе на 10—30% больше, чѣмъ разстояніе, на которомъ они находятся въ моментъ равновѣсія, что „притягательная сила получается практически ничтожно малой, когда разстояніе между центрами атомовъ будетъ въ два раза больше, чѣмъ разстояніе между ними въ моментъ равновѣсія“.

При образованіи поверхности раскола въ какомъ-нибудь кристаллѣ атомы отрываются тогда, когда разстояніе увеличивается до $0,6 \cdot 10^{-8}$ см. Атомы на поверхности должны расположиться такъ, чтобы вся энергія въ полѣ, ихъ окружающемъ, была minimum; такъ какъ каждый разъ, когда мы разламываемъ кристаллъ или твердое тѣло на части, мы затрачиваемъ извѣстное количество энергіи, то поле энергіи атомовъ, находящихся на поверхности больше поля такого-же количества атомовъ внутри.

Въ поверхностномъ слоѣ концентрація атомовъ больше, чѣмъ внутри твердаго тѣла, такъ что здѣсь не можетъ быть непрерывнаго измѣненія плотности отъ твердаго тѣла къ пространству. Слѣдовательно, переходъ отъ твердаго тѣла въ пустоту представляется въ видѣ прерывнаго перехода.

Т. Молодой.

ОТЗЫВЫ О КНИГАХЪ.

La Science française. T. I, II. Paris 1915.

Великая война въ связи съ изоляціей научнаго творчества вызвала стремленіе пересмотрѣть тѣ итоги, которые внесли отдѣльныя націи въ великое дѣло международной культуры. Съ этой точки зрѣнія огромный интересъ представляетъ сборникъ, изданный въ 1915 году подъ заглавіемъ: *La Science française*, первый томъ котораго заключаетъ изложеніе успѣховъ французской философіи, социологіи, педагогички, математики, астрономіи, физики, химіи, минералогіи, геологіи, палеоботаники, зоологической палеонтологіи, біологіи, медицинскихъ наукъ и географическихъ наукъ. Отдѣлы математики, астрономіи, физики, химіи и минералогіи составлены Appell, Baillaud, Bouty, Job, Lacroix, и имена авторовъ ручаются за высокое научное достоинство статей, написанныхъ чрезвычайно живо и интересно и блестяще обрисовывающихъ значеніе французской науки въ международномъ творествѣ. Первый томъ украшенъ рядомъ великолѣпно исполненныхъ портретовъ дѣятелей науки, среди которыхъ нужно отмѣтить портреты Pasteur'a, Descartes'a, A. Compt'e'a, H. Poincaré, Laplace'a, Ampère'a, Lavoisier и Haüy. Второй томъ содержитъ исторіи филологическихъ и общественныхъ наукъ во Франціи. Появленіе этихъ книгъ можно искренно привѣтствовать и пожелать, чтобы и другія націи произвели безпристрастную оцѣнку своихъ заслугъ въ области науки ¹⁾.

И. Лазаревъ.

¹⁾ По примѣру Франціи въ Россіи Академія Наукъ предприняла подобное же изданіе на русскомъ и французскомъ языкахъ подъ названіемъ „Русская Наука“.