

## ОБ ЭЛЕМЕНТЕ 72 (ГАФНИЙ).

*Ф. Панет.*

### 1. ОТКРЫТИЕ ГАФНИЯ.

В начале 1923 года положение вопроса об элементе с атомным номером 72 было таково. Довийе (Dauviller) [16] утверждал, что с помощью методов рентгеноскопии ему удалось установить идентичность одной из редких земель, именно кельтия, описанного Урбэном (Urbain) [38, 39] в 1911 году, с отсутствовавшим ранее в периодической системе элементом 72. Этот результат, однако, нельзя было согласовать с теорией строения атомов Бора (Bohr), которая столь блестяще подтвердилась во всех других областях<sup>1)</sup>. Согласно теории Бора, элемент 72 должен являться не одной из редких земель, а ближайшим высшим гомологом циркония. Именно поэтому, из-за господствовавшей уверенности в правильности теории Бора, элемент 72 и был внесен в моей статье о «Периодической системе элементов»<sup>2)</sup> в таблицу элементов как гомолог циркония, несмотря на противоречащие этому указания Довийе; и так как каждому химику хорошо известно, что гомологичные элементы часто встречаются в природе вместе, то в этой статье давался совет «искать также и элемент 72 в циркониевых минералах» [30].

Следуя тому же ходу идей, Костер и Хевеши (D. Coster und G. v. Hevesy) произвели в Институте Теоретической Физики в Копенгагене рентгеновское исследование циркониевых минералов. Результат их работы очень важен как для физики, где он устраняет очень существенное и, по видимости, экспериментально хорошо обоснованное возражение против теории Бора, так и для химии — как открытие нового химического элемента.

---

<sup>1)</sup> По этому поводу см. особенно речь Нильса Бора при получении Нобелевской премии [7]: «Повторное исследование показало, что предположение, будто элемент с порядковым числом 72 обладает теми же химическими свойствами, что и редкие земли, потребовало бы изменения прочности связей электронов с изменением порядкового числа, что, по видимому, не может быть согласовано с общими требованиями теории квантов». (Стр. 624.)

<sup>2)</sup> „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“. Erster Band. Berlin. Springer 1923.

Как и предсказывал Бор [7] уже 11 декабря 1922 года при получении Нобелевской премии в Стокгольме, Костер и Хевеши сумели дать действительное доказательство того, что элемент 72 находится не среди редких земель, а в циркониевых минералах. Нужно отметить, что уже первая проба — норвежский циркон, — которую они исследовали, дала возможность обнаружить заметные количества элемента 72. Первые подробные указания по этому поводу были даны в двух письмах, помещенных в английском журнале *Nature* [11, 12], и в одном письме, помещенном в немецком журнале *Naturwissenschaften* [15]. В дальнейших исследованиях, кроме Костера и Хевеши [13, 14, 24, 10] особое участие приняли Ганзен (H. M. Hansen) и Вернер (S. Werner) [21, 22].

Новый элемент был назван открывшими его учеными гафнием (символическое обозначение *Hf*) по городу Копенгагену (латинизированное название — *Hafnia*), где была создана теория Бора.

## 2. свойства гафния.

Свойства гафния совершенно соответствуют свойствам высшего гомолога циркония; поэтому его можно без труда отделить от трехвалентных редких земель, но получение его в виде, свободном от циркония, чрезвычайно затруднительно. Почти все циркониевые минералы содержат также и гафний, но большей частью в количестве, не превышающем 5%. Правда, непосредственно после опубликования первых сведений об открытии циркония Гольдшмидту и Томассену (V. M. Goldschmidt und I. Thomassen) [20] в Христиании удалось найти циркониевый минерал альвит, который обнаружил содержание гафния до 15%; но столь высокое содержание гафния было обнаружено лишь в отдельных кусках, большая же часть проб содержала гафний не в большем количестве, чем другие циркониевые минералы. При изготовлении циркониевых препаратов в них остается и гафний, и, таким образом, исследовавшиеся до сих пор продажные чистые соли циркония содержат от 1/2 до 5% гафния. Приблизительное содержание гафния в земной коре оценивается на основании произведенных до сих пор анализов минералов в 0,001%<sup>1)</sup>. Быть может, самое удивительное в истории открытия гафния, это — то, что он был открыт лишь после того, как химики были вынуждены искать его среди со-

<sup>1)</sup> Ср. это с тем, что содержание в литосфере столь хорошо известного и много применяемого элемента, как никель, оценивается приблизительно в 0,005% (см., напр., работу Г ар к и н а [23]). Относительная распространенность элемента 72 находится в соответствии с тем, что его порядковое число есть число четное. Пять неоткрытых еще до сих пор элементов обладают нечетными порядковыми числами. Если они и существуют на нашей планете, то они должны встречаться значительно реже, чем гафний. См. по этому поводу литературу (№ 30, стр. 384 и след.).

ответствующих элементов под влиянием побочных указаний, полученных со стороны квантовой теории строения атомов.

Хотя гафний и находится в четвертой группе периодической системы между цирконием и торием, но по своим химическим свойствам он гораздо ближе к цирконию. Это ясно уже из того, что типичные ториевые минералы — а следовательно, и продажные ториевые препараты — не содержат гафния, тогда как чрезвычайно схожие химически элементы цирконий и гафний, всегда остаются неразлучными как в процессе образования минералов, так и при обычном очищении препаратов солей циркония. Действительный способ отделить гафний от циркония заключается в фракционированной кристаллизации кислого фтористоводородного калия или аммония: в материнском щелочном растворе собирается гафний, в кристаллах — цирконий, и не представляет никакого труда получить с помощью этого метода цирконий, свободный от примеси гафния; напротив того, гораздо труднее добиться получения гафния, совершенно свободного от примеси циркония, и даже самые чистые из полученных до сих пор препаратов гафния содержат еще все же 5% циркония.

Из других солей, которые подвергались исследованию, укажем прежде всего на чрезвычайно трудно растворимый фосфат. До сих пор однозначной качественной реакцией на цирконий считалось выпадение осадка при введении фосфата натрия в крепкий раствор соляной или серной кислоты [4]. Теперь удалось показать, что фосфат гафния является еще более нерастворимым, чем фосфат циркония<sup>1)</sup>; кривая растворимости фосфатов циркония, гафния и тория показывает поэтому минимальное значение для гафния. Напротив, в плавиковой кислоте и во фтористых соединениях щелочей, гафний растворяется в такой же мере, как и цирконий и торий. Как видно уже из этих примеров, химия нового элемента может сделать лишь самые общие выводы из его положения в периодической системе; подробности же должны быть изучены при помощи экспериментальных исследований. Так, было установлено, что салицилат гафния осаждается легче, нежели салицилат циркония, тогда как аммиаком и тиосульфатом натрия цирконий осаждается в большей мере, чем гафний. Разница в осаждаемости хлорокисей очень незначительна.

Предварительное определение атомного веса дало для гафния — по введении поправки на заключающиеся в препаратах 5—6% циркония — значение, лежащее между 178,4 и 180,2. Так как атом гафния, в круглых числах, вдвое тяжелее атома циркония, то, очевидно, все прежние определения атомного веса циркония, производившиеся на препаратах, содержащих известный процент гафния, давали для атомного веса циркония слишком высокие значения. Действительно,

---

<sup>1)</sup> См. фотометрированные рентгеновские снимки, изображенные на рис. 3.

опыты с цирконием, совершенно освобожденным от гафния, дали для циркония заметно меньший атомный вес, чем параллельные опыты с обычным цирконием, содержащим гафний.

В следующей таблице указаны те линии, присутствие которых в оптическом спектре гафния установили Ганзен и Вернер [21]. В этой таблице  $\text{\AA}$  есть длина соответствующей волны в международных единицах Ангстрема, измеренная по линиям железа;  $I$  означает относительную интенсивность линий в обычных единицах (самые сильные линии отмечаются баллом «6»). Часть этих линий идентична со слабыми линиями, которые до сих пор ошибочно приписывались цирконию. Совершенно свободные от примеси гафния циркониевые препараты, которые изучались в Копенгагенском институте, не обнаружили в спектре этих линий <sup>1)</sup>.

Т А Б Л И Ц А I.

| $\text{\AA}$ | $I$                           | $\text{\AA}$ | $I$                           | $\text{\AA}$ | $I$                           | $\text{\AA}$ | $I$                           |
|--------------|-------------------------------|--------------|-------------------------------|--------------|-------------------------------|--------------|-------------------------------|
| 2559,05      | 3                             | 2845,75      | 5                             | 2954,20      | 5                             | 3181,00      | 3                             |
| 2637,00      | 4                             | 2851,00      | 4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> | 2964,85      | 5                             | 3189,65      | 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> |
| 2638,70      | 4                             | 2866,35      | 6                             | 3016,65      | 5                             | 3206,10      | 3                             |
| 2662,25      | 3                             | 2887,15      | 4                             | 3018,25      | 4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> | 3249,70      | 3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> |
| 2705,60      | 5                             | 2889,60      | 5                             | 3050,75      | 4                             | 3291,10      | 3                             |
| 2713,80      | 4                             | 2898,30      | 6                             | 3056,95      | 4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> | 3309,55      | 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> |
| 2718,50      | 4                             | 2904,40      | 4                             | 3072,90      | 5                             | 3310,35      | 4                             |
| 2761,65      | 6                             | 2904,75      | 4                             | 3080,80      | 4                             | 3312,82      | 5                             |
| 2766,90      | 3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> | 2916,50      | 6                             | 3097,75      | 3                             | 3332,70      | 5                             |
| 2773,05      | 4                             | 2918,50      | 4                             | 3156,65      | 4                             | 3358,90      | 3                             |
| 2779,35      | 4                             | 2924,55      | 3                             | 3159,80      | 4                             | 3373,95      | 2                             |
| 2817,70      | 3                             | 2929,90      | 4                             | 3162,60      | 4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> | 3472,45      | 4                             |
| 2833,30      | 3                             | 2940,80      | 6                             | 3172,95      | 5                             | 3497,40      | 4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> |

Рентгеновский спектр гафния был также измерен после изготовления высокопроцентных препаратов гафния; положение и интенсивность всех линий точно подтвердили место гафния в периодической системе, как элемента с порядковым номером 72 (см. рис. 2.)

<sup>1)</sup> Позже оптический спектр гафния изучал Барде (Bardet) [3<sup>a</sup>]; его результаты несколько отличаются от тех, которые приведены в таблице I.

Исследование рентгеновского спектра давало руководящую нить не только при открытии гафния, но и при его химической очистке.

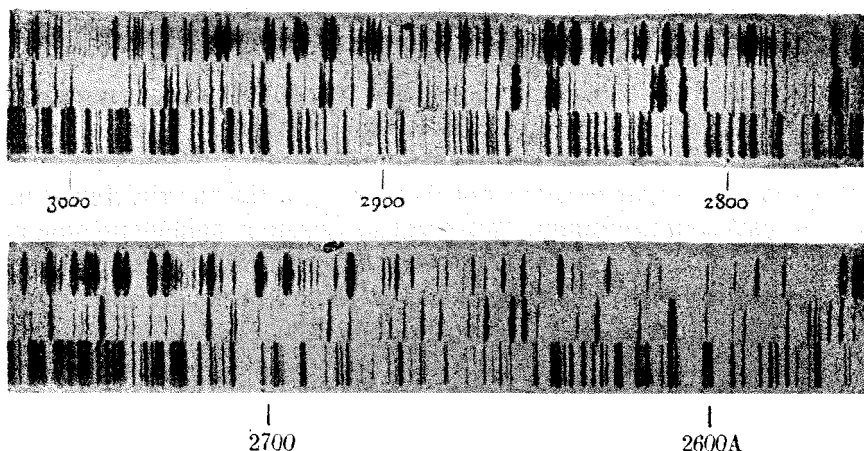


Рис. 1. Оптический спектр гафния: по Ганзену и Вернеру—а)  $Zr: K_2ZrF_6$  на газовом угле; искровая экспозиция 3 мин.; б)  $Hf: (NH_4)_2HfF_6$  на газовом угле, искровая экспозиция 2 мин.; в)  $Fe$ : железная дуга  $3/4$  мин.

Для этой цели был разработан специальный метод [10], который дает возможность определять с большой быстротой и точностью процентное

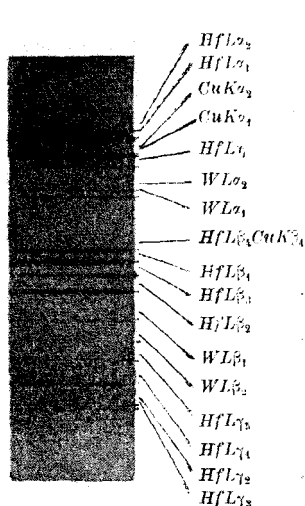


Рис. 2. Рентгеновский спектр гафния (серия  $L$ ; снято при помощи кристалла известкового шпата; увеличено вдвое против натуральной величины).

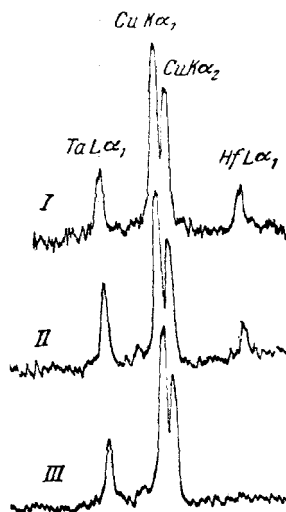


Рис. 3. Фотометрические кривые рентгеновских спектров трех различных фракций гафния (линии меди получены от медного антикатада, тантал был прибавлен в качестве элемента, служащего для сравнения).

содержание гафния в данном препарате. Прибавляя известные количества родственного элемента тантала, можно установить, при каком процентном содержании тантала характеристические линии гафния и

тантала обладают одинаковой интенсивностью; соответствующее число дает вместе с тем и процентное содержание гафния. Здесь осуществляется таким образом количественный анализ минерала без всякого химического вмешательства, и нет никаких сомнений в том, что в будущем этот процесс будет играть очень важную роль для быстрого испытания и других минералов, особенно тогда, когда речь идет об элементах, которые, подобно гафнию, лишь с большим трудом могут быть отделены химически.

На рис. 3 показано, какие необычайно точные результаты дает этот метод количественного рентгеновского анализа. В данном случае речь идет о растворе циркония с содержанием гафния в 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; из этого раствора цирконий и гафний были осаждены в 11 фракциях равной величины при помощи фосфорнокислого натрия. К каждой фракции прибавлялись 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> тантала, затем снимался рентгеновский спектр, и полученные пластинки фотометрировались. Кривая I дает соотношения между интенсивностью линий гафния и тантала в первой фракции, кривая II — в четвертой и кривая III — в восьмой. (Имеет значение не абсолютная высота вершины фотометрической кривой, которая изменяется в зависимости от продолжительности экспозиции, а относительное положение вершин линий тантала и гафния на одной и той же пластинке.) На кривых ясно видно присутствие 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> гафния в первой фракции и полное исчезновение этого элемента уже в восьмой фракции.

### 3. спор о приоритете по поводу элементов 71 и 72.

Само собой разумеется, что известия об открытии гафния привлекли к себе внимание в самых различных кругах, и не только потому, что речь идет об открытии нового элемента—открытии, всегда очень важном для химика с теоретической точки зрения.—но и потому, что новый элемент был сразу найден в таких количествах, и его положение в периодической системе дает основания ожидать от него таких свойств, которые делают его техническое применение во многих направлениях лежащим вполне в пределах возможного. К этому нужно прибавить еще, что открытие гафния представляло собой первый случай, где рентгеноспектроскопия, которая в руках Мозеля (Mosely) определенно установила положение пустых мест в периодической системе, дала возможность один из этих пробелов заполнить. И, наконец, это открытие подтвердило на очень важном и понятном, даже для не специалистов в этой области, примере ту высокую степень достоверности, какой обладают взгляды Бора на периодическую систему<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Мысль о том, что между группой трехвалентных редких земель и пентавалентным танталом нехватает еще некоторого четырехвалентного элемента, кажется довольно естественной, и действительно к такому заключению приходили отдельные исследователи еще до Бора. Так, в 1895 г. Юлий Томсен [36] высказал ес

Несмотря на это, впечатление, произведенное открытием Костера и Хевеши в Германии, нельзя даже сравнить с тем возбуждением, которое оно вызвало в газетах Дании, Франции и Англии. Ибо, не говоря уже о том, что столбцы газет в Германии слишком полны теперь животрепещущих политических известий, чтобы научные интересы не должны были отойти на задний план, — не говоря уже об этом, укажем только, что вопрос об открытии элемента 72 дал повод к возникновению в указанных странах национального спора о приоритете. Мы остановимся вкратце на этом пункте, потому что возникшая отсюда полемика пролила много объективного света на соотношения между элементом 71 и элементом 72. Для лучшего понимания сопоставим здесь сначала важнейшие моменты из истории открытия обоих элементов [14].

В 1878 году Мариньяк (Marignac) выделил из минерала, найденного близ Иттерби (в Англии), вещество, которое он признал новой редкой землей; оно получило название «иттербий» и рассматривалось как самостоятельный химический элемент до 1905 года, когда Ауэр ф. Вельсбах (Auer v. Welsbach), указав метод разделения, выступил с открытием, что иттербий представляет собой в действительности смесь двух различных земель, для которых он предложил впоследствии названия «альдебарания» и «кассиопеия» [1]. Более подробные данные об атомных весах и спектрах этих элементов он опубликовал в 1907 г., немного спустя после того, как с подобным же извещением выступил Урбэн [37], который первый опубликовал таблицы спектральных линий этих элементов и предложил для них названия: «нео-иттербий» и «лютеций». В последующие годы Урбэн очищал далее свои препараты и наблюдал при этом постепенное изменение спектров и магнитных свойств, которое побудило его в 1911 г. опубликовать сообщение об открытии нового элемента, который он назвал «кельтием» и для которого он также опубликовал таблицу спектральных линий [38].

с полной отчетливостью, а значительно позднее появления в 1921 г. первых исследований Бора относительно периодической системы — к тому же пришел и Бэрн [16], примыкая к нему. Кинг [26, 27] считал, что предположение Урбэна, будто редкая земля кельтий обладает порядковым числом 72, чрезвычайно неправдоподобно. На основании другого рода соображений Ф. Кирхгоф (F. Kirchhoff) [27a] рассматривал недостающий элемент 72, как эка-цирконий. Но ни одно из этих рассуждений не обладало такой степенью достоверности, как исследования Бора, опирающиеся на теорию строения атома. Тем не менее в известной степени удивительно, что вне зависимости от Бора, при наличии бесчисленных попыток разложить редкие земли на их компоненты, цирконий не подвергался чаще исследованию в предположении возможной сложности его состава. (Обзор важнейших относящихся сюда работ см. в литературных указаниях [14, 24 и 25].) Возможно, что на это упущение существенно повлияло то обстоятельство, что в наиболее распространенных изложениях периодической системы в качестве высшего гомолога циркония помещен церий, так что в группе титан, цирконий, церий и юрий, по видимости, нет места для неизвестного элемента.

Препарат кельтия Урбэна в 1914 г. исследовал рентгеноспектроскопически Мозелей. Мозелей показал, что он является смесью известных ранее земель, и что только появление одной новой линии можно приписать некоторому новому элементу—кельтию [29]. Но с тех пор техника рентгеновских исследований—благодаря работам Зигбана (Sigbahn) и его учеников—сделала столь большие успехи, что указание Довийе на найденные им при исследовании того же самого препарата две «чрезвычайно слабые» рентгеновские линии, принадлежащие элементу 72, было сперва принято специалистами как достоверное [32]. Только Костер и Хевеши показали, что принадлежащие элементу 72 линии исходят отнюдь не от какой-нибудь из редких земель, а от четырехвалентного гомолога циркония, элемента «гафния».

Против этого наименования в такой же мере, как и против мнения, что копенгагенские исследователи открыли новый элемент, выступил в ряде статей Урбэн, и французская ежедневная печать сходилась с ним в оценке сообщений Костера и Хевеши. Прежде всего Урбэн попытался отстоять свое утверждение, что найденный им кельтий действительно является элементом 72, что он был получен им в фракции с редкими землями; заслуга же Костера и Хевеши заключается в том, что в циркониевых минералах они нашли более богатый источник этого нового элемента [41]. В свое время для доказательства существования нового элемента кельтия Урбэн опубликовал его оптический спектр; произведенное же Ганзеном и Вернером [27] в институте Бора исследование оптического спектра гафния обнаружило, что спектр гафния не содержит ни малейших следов какой-либо из линий Урбэновского кельтия. Этим было провергнуто утверждение об идентичности кельтия и гафния. Тогда Урбэн стал [40] на несколько другую точку зрения. Признавая возможность того, что его сообщение об открытии кельтия в 1911 г. основывалось на ошибке, он приписывал все же себе и Довийе честь открытия элемента 72 в 1922 г., так как они первые наблюдали рентгеновские линии, принадлежащие элементу 72.

Этот вопрос сначала представлял только ограниченный, чисто личный, а отнюдь не научный интерес, так как наблюдение двух чрезвычайно слабых линий, которые были ошибочно отнесены к несуществующей редкой земле, притом наблюдение их в области, где их можно было теоретически ожидать, не только ничуть не расширяло наших естественно-научных знаний, но даже являлось препятствием на пути к поискам элемента 72 вне группы редких земель. Но даже и того притязания на честь первого наблюдения рентгеновских линий элемента 72 Довийе и Урбэн не сумели отстоять. Урбэн в свое время утверждал, что его препараты совершенно очищены от всех примесей, не принадлежащих к числу редких земель, и что поэтому

в их спектрах нельзя обнаружить, например, никаких линий циркония. Но, как показали Костер и Хевеши, из отсутствия циркония с необходимостью вытекает и отсутствие гафния, так как оба эти элемента в равной степени осаждаются шавелевой кислотой. С этим вполне согласуется то обстоятельство, что, как показали исследования Ганзена и Вернера, опубликованный Урбэном спектр не содержит ни одной линии гафния. Исходя из этого, копенгагенские исследователи сумели показать, что и в рентгеновском спектре обе «чрезвычайно слабые» линии, которые являются теперь единственным доводом в пользу французских притязаний, отличаются на 4 X-единицы ( $= 4 \cdot 10^{-11}$  см, что, по данным Довийе, соответствует на его фотографических пластинках больше чем 0,6 мм), т.-е. на величину большую, чем предел возможной ошибки, от линий гафния, измеренных Костером и Хевеши. Напротив, непонятно даже, как мог бы Довийе наблюдать линию  $L\beta_2$  гафния, в то время как более сильная линия  $L\beta_1$  не появилась на его пластинках. Так же трудно понять, как удалось наблюдать линию  $L\beta_2$ , когда уже более сильная линия  $La_1$  лежит на границе видимости. Поэтому нужно считать — если не рассматривать неисключенной при «чрезвычайно слабых» линиях возможности самообмана, внушенного определенным ожиданием, — что спорные линии являются линиями высшего порядка, проистекающими от каких-нибудь загрязнений препарата, но отнюдь не линиями гафния.

В заключение этого спора по вопросу о приоритете была найдена действительно важная положительная истина: именно когда экспериментаторы института Бора, проделывая всю работу, подошли к вопросу о том, как могло случиться, что столь опытный в области редких земель ученый, как Урбэн, по оптическому спектру и магнитной восприимчивости поверил, что он держит в руках новую землю, для которой после открытия гафния вообще нет места в периодической системе. Ганзен и Вернер [22] сумели показать, что оптические спектральные линии, которые Урбэн опубликовал для предполагаемого «кельтия», представляют собой не что иное, как линии элемента 71 («кассиопей», по Ауэру, или «лютеций», по Урбэну), и что, — как они же показали при тщательном просмотре литературы — большая часть Урбэновских линий кельтия была измерена в 1915 г. Эдером (Eder) [18] в Вене, а некоторые — даже в 1911 г. Эксером и Гашеком [19] на Ауэровском препарате кассиопеи. Как показали они далее, эти линии появляются лишь в том случае, когда препарат достаточно очищен, и в этом случае приобретают резкость, лишь будучи помещены на аноде вольтовой дуги. Поэтому результаты Урбэна нужно понимать так, что в 1907 г., когда он впервые описал «лютеций», его препарат содержал лишь очень небольшое количество этого элемента 71, и лишь после многолетней дальнейшей концентрации он

обился достаточного содержания его для того, чтобы наблюдать диффузные линии; которые он в 1911 г. приписал наличию новой редкой земли, названной им тогда «кельтием».

Это предположение приобрело полную достоверность после того, как Кюстер и Хевеши [14] показали, что данные Урбэна о магнитной восприимчивости предполагаемого кельтия вполне совпадают с их данными. То обстоятельство, что парамагнетизм его препаратов в 1911 г. был в три или четыре раза меньше, чем раньше, является необходимым следствием из предположения о постепенном возрастании содержания элемента 71 в препаратах Урбэна. Ибо Стефан Майер [28] еще в 1908 г. на Ауэровском препарате кассиопея измерил столь же небольшое значение парамагнетизма, как и то, которое нашел в 1911 г. Урбэн для своего вещества, в котором, по его собственному мнению, заключалось наибольшее количество гипотетического элемента «кельтия»<sup>1)</sup>. Таким образом эти оптические и магнитные исследования над элементом 71 приводят к заключению, что не только Ауэр фон Вельсбах дал первые указания о разложении иттербия на два года раньше Урбэна, но что в то же время препараты его были гораздо более концентрированы, чем препараты Урбэна, содержавшие лишь крайне ничтожное количество элемента 71. В свете этих новых исследований нет никаких оснований к тому, чтобы пользоваться вместо имени, предложенного Ауэром, названием, предложенным Урбэном, которое было в свое время принято международной комиссией в составе: Кларк, Оствальд, Торне, Урбэн [9]. Поэтому, сохраняя в следующих таблицах историческое название «иттербий» для элемента 70, мы вместе с копенгагенскими учеными обозначаем элемент 71, по Ауэру, как «кассиопей» (*Cp*)<sup>2)</sup>; элемент «кельтий», представляющий собой концентрированный кассиопей, должен быть вычеркнут из литературы.

Гораздо быстрее был разрешен второй спор, по вопросу о приоритете на открытие гафния, возникший в Англии. В 1913 г. А. Скотт (A. Scott) исследовал содержащий титан [железистый песок из Новой Зеландии, при чем остался неанализированным небольшой, труднорастворимый остаток. По получении первых известий об открытии гафния, Скотт принял на основании приближенного определения атомного веса свой остаток за окись гафния и предложил назвать элемент 72 не гафнием, а «океанием», на том основании, что препарат его идет из Океании, а также ввиду близости с титаном [33].

1) Незначительная величина парамагнетизма элемента 71 также прекрасно согласуется с теорией Бора, так как в этом месте периодической системы должно уже быть закончено образование четырехквантовых электронных групп.

2) Нужно упомянуть, что еще в прежние годы в Вене делались попытки [3] восстановить бесспорный приоритет Ауэра на название этого элемента. Но, вероятно, только новые факты, открытые в Копенгагене и говорящие в том же смысле, сделали необходимым пересмотр этого вопроса.

Английские и датские газеты ломали себе голову над вопросом о том «кто должен окрестить новый элемент», и помещали по этому поводу телеграммы, интервью и статьи. Между тем, институт Бора установил, что присланная Скоттом проба «океания» не дает следа ни одной из рентгеновских линий элемента 72, а сам Скотт при повторном анализе нашел, что его остаток представляет собой просто двуокись титана, в котором часть титана замещена кремнием. Он, не колеблясь поэтому ни минуты, взял обратно свои притязания на открытие элемента 72 [34, 35]. Было бы, собственно говоря, лишним останавливаться на этом, если бы предыдущий пример не показал, что споры о приоритете проводятся иногда в науке с удивительным упорством<sup>1)</sup>.

#### 4. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ПОСЛЕ ОТКРЫТИЯ ГАФНИЯ.

При том большом значении, которое имело открытие гафния, ограничившее группу редких земель, для формулировки всей периодической системы, мы считаем нелишним дать в виде приложения две таблицы периодической системы, которые дают отчет о нынешнем состоянии наших знаний. Они находятся, само собой разумеется, в теснейшей связи со схемой, данной Бором [6, 7, 30]; но, в интересах преподавания химии и практически работающих химиков, мы считали бесполезным дать на-ряду с этим изображением, незаменимым для теоретических исследований,—также и несколько модернизированные с точки зрения теории Бора и открытия гафния простые табличные расположения элементов, какие употребительны во всех учебниках химии по сей день.

Среди наиболее распространенных изображений периодической системы мы различаем рекомендуемую А. Вернером (A. Werner) [42] и многими другими «таблицу с длинными периодами» и еще более распространенную «таблицу с короткими периодами» [31], каждая из которых имеет для преподавания свои преимущества. Таблица с длинными периодами (таблица II) получается непосредственно из схемы Бора путем соответствующих упрощений. Но и в таблице с короткими периодами (таблица III) мы старались не уклоняться от исследований Бора, поскольку только это возможно при желании сохранить простую и, по возможности, легко обозримую табличную форму. Так, например, литий, натрий и, точно так же, бериллий, магний помещены между подгруппами *a* и *b* первой и второй группы, потому что они имеют связь с обеими подгруппами, согласно исследованиям теории атомов; между тем начальные члены групп от третьей до седьмой относятся только к подгруппе *b*. Атомные веса взяты из списка Немецкой Атомной Комиссии на 1923 г. [17].

Все дальнейшее явствует само собой при рассмотрении таблицы.

<sup>1)</sup> Спор между Копенгагеном и Парижем, кажется, еще и теперь не кончен [4] [34], хотя истинное положение дела уже совершенно ясно всякому беспристрастному лицу.

ТАБЛИЦА II.

| Периоды. | ГРУППЫ.        |                |                              |                |                |               |                |                |                |                |                 |                |                |                |                |                |                |                |
|----------|----------------|----------------|------------------------------|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|          | 1              | 2              | 3                            | 4              | 5              | 6             | 7              | 8              | 9              | 10             | 11              | 12             | 13             | 14             | 15             | 16             | 17             | 18             |
| I        | 1 H<br>1,008   |                |                              |                |                |               |                |                |                |                |                 |                |                |                |                |                |                | 2 He<br>4,00   |
| II.      | 3 Li<br>6,94   | 4 Be<br>9,02   |                              |                |                |               |                |                |                |                |                 |                | 5 B<br>10,82   | 6 C<br>12,00   | 7 N<br>14,008  | 8 O<br>16,000  | 9 F<br>19,00   | 10 Ne<br>20,2  |
| III.     | 11 Na<br>23,00 | 12 Mg<br>24,32 |                              |                |                |               |                |                |                |                |                 |                | 13 Al<br>27,1  | 14 Si<br>28,3  | 15 P<br>31,04  | 16 S<br>32,07  | 17 Cl<br>35,46 | 18 Ar<br>39,88 |
| IV       | 19 K<br>39,10  | 20 Ca<br>40,07 | 21 Sc<br>45,10               | 22 Ti<br>48,1  | 23 V<br>51,0   | 24 Cr<br>52,0 | 25 Mn<br>54,93 | 26 Fe<br>55,85 | 27 Co<br>58,97 | 28 Ni<br>58,68 | 29 Cu<br>63,57  | 30 Zn<br>65,37 | 31 Ga<br>69,9  | 32 Ge<br>72,5  | 33 As<br>74,96 | 34 Se<br>79,2  | 35 Br<br>79,92 | 36 Kr<br>82,9  |
| V.       | 37 Rb<br>85,5  | 38 Sr<br>87,6  | 39 Y<br>88,7                 | 40 Zr<br>90,6  | 41 Nb<br>93,5  | 42 Mo<br>96,0 | 43             | 44 Ru<br>101,7 | 45 Rh<br>102,9 | 46 Pd<br>106,7 | 47 Ag<br>107,88 | 48 Cd<br>112,4 | 49 In<br>104,8 | 50 Sn<br>118,7 | 51 Sb<br>121,8 | 52 Te<br>127,5 | 53 I<br>126,92 | 54 X<br>130,2  |
| VI.      | 55 Cs<br>132,8 | 56 Ba<br>137,4 | 57 - 71<br>Редкие<br>земли*) | 72 Hf<br>181,5 | 73 Ta<br>181,5 | 74 W<br>184,0 | 75 —           | 76 Os<br>190,9 | 77 Ir<br>193,1 | 78 Pt<br>195,2 | 79 Au<br>197,2  | 80 Hg<br>200,6 | 81 Tl<br>204,4 | 82 Pb<br>207,2 | 83 Bi<br>209,0 | 84 Po<br>210   | 85 —           | 86 Em<br>222   |
| VII      | 87             | 88 Ra<br>226,0 | 89 Ac                        | 90 Th<br>232,1 | 91 Pa          | 92 U<br>238,2 |                |                |                |                |                 |                |                |                |                |                |                |                |

\*) Редкие земли

|         |       |       |       |       |    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| VI.     | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu |
| 57 - 71 | 139,0 | 140,2 | 140,9 | 144,3 |    | 150,4 | 152,0 | 157,3 | 159,2 | 162,5 | 163,5 | 167,7 | 169,4 | 173,5 | 175,0 |

ТАБЛИЦА III.

| Период | Группа I               |          | Группа II             |          | Группа III            |          | Группа IV             |          | Группа V              |          | Группа VI             |          | Группа VII            |          | Группа VIII           |                       |                       |                       | О |
|--------|------------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
|        | <i>a</i>               | <i>b</i> | <i>a</i>              | <i>b</i> | <i>a</i>              | <i>b</i> | <i>a</i>              | <i>b</i> | <i>a</i>              | <i>b</i> | <i>a</i>              | <i>b</i> | <i>a</i>              | <i>b</i> |                       |                       |                       |                       |   |
| I.     | 1 <i>H</i><br>1,008    |          |                       |          |                       |          |                       |          |                       |          |                       |          |                       |          |                       |                       |                       | 2 <i>He</i><br>4,00   |   |
| II.    | 3 <i>Li</i><br>6,94    |          | 4 <i>Be</i><br>9 02   |          | 5 <i>B</i><br>10,82   |          | 6 <i>C</i><br>12,00   |          | 7 <i>N</i><br>14,008  |          | 8 <i>O</i><br>16,000  |          | 9 <i>F</i><br>19,00   |          |                       |                       |                       | 10 <i>Ne</i><br>20,2  |   |
| III.   | 11 <i>Na</i><br>23,00  |          | 12 <i>Mg</i><br>24,32 |          | 13 <i>Al</i><br>27,1  |          | 14 <i>Si</i><br>28,3  |          | 15 <i>P</i><br>31,04  |          | 16 <i>S</i><br>32,07  |          | 17 <i>Cl</i><br>35,46 |          |                       |                       |                       | 18 <i>Ar</i><br>39,88 |   |
| IV.    | 19 <i>K</i><br>39,10   |          | 20 <i>Ca</i><br>40,07 |          | 21 <i>Sc</i><br>45,10 |          | 22 <i>Ti</i><br>48,1  |          | 23 <i>V</i><br>51,0   |          | 24 <i>Cr</i><br>52,0  |          | 25 <i>Mn</i><br>54,93 |          | 26 <i>Fe</i><br>55,85 | 27 <i>Co</i><br>58,97 | 28 <i>Ni</i><br>58,68 |                       |   |
| •      | 29 <i>Cu</i><br>63,57  |          | 30 <i>Zn</i><br>65,37 |          | 31 <i>Ga</i><br>69,9  |          | 32 <i>Ge</i><br>72,5  |          | 33 <i>As</i><br>74,96 |          | 34 <i>Se</i><br>79,2  |          | 35 <i>Br</i><br>79,92 |          |                       |                       |                       | 36 <i>Kr</i><br>82,9  |   |
| V.     | 37 <i>Rb</i><br>85,5   |          | 38 <i>Sr</i><br>87,6  |          | 39 <i>Y</i><br>88,7   |          | 40 <i>Zr</i><br>90,6  |          | 41 <i>Nb</i><br>93,5  |          | 42 <i>Mo</i><br>96,0  |          | 43 —                  |          | 44 <i>Ru</i><br>101,7 | 45 <i>Rh</i><br>102,9 | 46 <i>Pd</i><br>106 7 |                       |   |
|        | 47 <i>Ag</i><br>107,88 |          | 48 <i>Cd</i><br>112,4 |          | 49 <i>In</i><br>114,8 |          | 50 <i>Sn</i><br>118,7 |          | 51 <i>Sb</i><br>121,8 |          | 52 <i>Te</i><br>127,5 |          | 53 <i>J</i><br>126,92 |          |                       |                       |                       | 54 <i>X</i><br>137,2  |   |
| VI.    | 55 <i>Cs</i><br>132,8  |          | 56 <i>Ba</i><br>137,4 |          | 57—71<br>Редкие земли |          | 72 <i>Hf</i>          |          | 73 <i>Ta</i><br>181,5 |          | 74 <i>W</i><br>184,0  |          | 75 —                  |          | 76 <i>Os</i><br>190,9 | 77 <i>Ir</i><br>193,1 | 78 <i>Pt</i><br>195,2 |                       |   |
|        | 79 <i>Au</i><br>197,2  |          | 80 <i>Hg</i><br>200,6 |          | 81 <i>Tl</i><br>204,4 |          | 82 <i>Pb</i><br>207,2 |          | 83 <i>Bi</i><br>209,0 |          | 84 <i>Po</i><br>210   |          | 85 —                  |          |                       |                       |                       | 86 <i>Em</i><br>222   |   |
| VII.   | 87 —                   |          | 88 <i>Ra</i><br>226,0 |          | 89 <i>Ac</i>          |          | 90 <i>Th</i><br>232,1 |          | 91 <i>Pa</i>          |          | 92 <i>U</i><br>238,2  |          |                       |          |                       |                       |                       |                       |   |

\*), Редкие земли

|     |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| VI. | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 — | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu |
|     | 139,0 | 140,2 | 140,9 | 144,3 |      | 150,4 | 152,0 | 157,3 | 159,2 | 162,6 | 163,5 | 167,7 | 169,4 | 173,5 | 175,0 |

## Л и т е р а т у р а.

- 1) Auer v. Welsbach, C. Wiener Anzeiger 1905, Bd. 10; Wiener Sitzber. 1906. Bd. 115; Lieb. Ann. 1907, Bd. 351, стр. 458, 464.
- 2) — Wiener Sitzber. 1907, Bd. 116.
- 3) — Monatshefte f. Chem. 1908. Bd. 29, стр. 181, 204.
- 3a) Bardet, I. Comptes rendus 1923. T. 176, стр. 1711.
- 4) Biltz, W. u. Meklenburg, W. Zeitschrift f. angew. Chem. 1912. Bd. 25. стр. 2110.
- 5) Bohr, N. Zeitschr. f. Physik 1922, Bd. 9, стр. 1.
- 6) — Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. (Изд-во Vieweg. Braunschweig 1922), стр. 70.
- 7) — Über den Bau der Atome (речь при получении Нобелевской премии). Die Naturwissenschaften 1923, Bd. 11, стр. 606. (Перевод У. Ф. Н., т. III, вып. 4).
- 8) Bury, C. R. Journ. Amer. Chem. Soc. 1921, VI. 43 стр. 1602.
- 9) Clarke, F. W., Ostwald, W., Thorpe, T. E. u. Urbain, G. Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 1909, Bd. 42, стр. 11.
- 10) Coster, D. Речь в Бунзенском обществе, Ганновер 1923 (опубликов. в Zeitschr. f. Electrochem. 1923); Chem. News 1923, VI. 127, стр. 65.
- 11) Coster, D. и Hewes, G. v. Nature 1923, VI. 111, 20 янв. 1923.
- 12) — Ibidem, 10 февр. 1923.
- 13) — Ibidem, 24 февр. 1923.
- 14) — Ibidem, 7 апреля 1923.
- 15) — Naturwissenschaften, 1923, Bd. 11, стр. 133.
- 16) — Dauvillier, A. Comptes rend. 1922, T. 174, стр. 1347, 1923.
- 17) Немецкая комиссия по определению атомного веса. B. d. Deutsch. Chem. Gesellschaft, 1923, Bd. 56, специальное приложение к апрельскому выпуску; Zeitschr. f. phys. Chem. 1923, Bd. 105, стр. 1.
- 18) Eder, I. M. Wiener Sitzber. 1915. Bd. 124.
- 19) Exner, F. u. Haschek, E. Spektraltafeln.
- 20) Goldschmidt, V. M. u. Thomassen, L. Norsk Geologisk Tidsschrift 1923, Bd. 7, Heft 1.
- 21) Hansen, H. M. u. Werner, S. Nature 1923, VI. 111. 10 марта.
- 22) — Ibidem, 7 апреля.
- 23) Harkins, W. D. Journ. Amer. Chem. Soc., 1917, VI. 39, стр. 856. 867.
- 24) Hewes, G. v. B. d. Deutsch. Chem. Ges. 1923. VI. 56, стр. 1503.
- 25) — Ibidem, 7 апреля.
- 26) King, H. S. Journ. Amer. Chem. Soc. 1922, VI. 44, стр. 323.
- 27) — Nature 1923, VI. 112, стр. 9.
- 27a) Kirchhof, F. Zeitschr. f. phys. Chem. 1920, Bd. 94, стр. 259; Physikal. Z. 1920. Bd. 21, стр. 711 ff. Österr. Chemiker. Zeit. 1923. Bd. 26, стр. 119.
- 28) Meyer, St. Wiener Sitzber. 1908, Bd. 117, стр. 455.
- 29) Moseley, H. G. I. Nature 1914. VI. 94, стр. 353.
- 30) Paneth, F. Das periodische System der chemischen Elemente (в книге „Ergebnisse der exacten Naturwissenschaften“ I. Springer, Berlin 1922. Bd. I. стр. 362 до 405. См. особенно стр. 383 и 398).
- 31) — Zeitschr. f. angewandte Chem. 1923.
- 32) Rutherford, E. Nature, 1922. VI. 109, стр. 781.
- 33) Scott, A. Journ. Chem. Soc. 1923, VI. 123, 124, стр. 311.
- 34) — Ibidem, стр. 881.

- 35) Scott, A. Nature 1923, VI. 109, стр. 781.  
36) Thomsen, Julius. Zeitschr. f. unorg. Chem. 1895, Bd. 9, стр. 190.  
37) Urbain, G. Comptes rendus 1907, T. 145, стр. 759.  
38) — Ibidem, 1911, T. 152, стр. 141.  
39) — Ibidem, 1922, T. 174, стр. 1349.  
40) — Ibidem, 1923, T. 176, стр. 496.  
41) Urbain, G. и Dauvillier, A. Nature 1923, VI. 111, стр. 218.  
42) Werner, A. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1905, Bd. 38, стр. 914. Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der unorganischen Chemie (Vieweg, Braunschweig). <sup>1)</sup>.

Перевел Л. Тумсман.

---

<sup>1)</sup> Статья Панета в оригинале напечатана в сборнике Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Zweiter Band. — Berlin 1923. J. Springer, p. 163. *Ред.*