

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ПРЕВРАЩЕНИЕ МАТЕРИИ В ЛУЧИСТУЮ ЭНЕРГИЮ.

Я. К. Сыркин, Иваново-Вознесенск.

Масса и энергия по существу одинаковы, они представляют различные проявления одного и того же.

Эйнштейн.

§ 1. Введение.

Классическая физика пользовалась законом сохранения энергии, как наиболее общим законом, выполняющимся в каждом явлении природы. В пределах ошибок опыта, в случае медленно движущихся тел, сохранение или эквивалентность разных видов энергии есть эмпирическая закономерность.

Когда объектом физического исследования являлось изучение перехода системы из данного начального в некоторое конечное состояние, вопрос об энергии ставился именно в отношении изменения энергии, независимо от ее абсолютного значения. При этом понятие энергии приобрело большое значение, ибо полная энергия есть функция состояния и не зависит от пути перехода (дифференциал полной энергии есть полный дифференциал).

Закон сохранения веса при химических реакциях играет в химии роль, аналогичную закону сохранения энергии в физике. Равенство масс тел исходных и результирующих, осуществляемое в каждом химическом процессе, дает возможность строгого учета, анализа и проверки реакции. Таким образом химико-физические явления, сопровождающиеся энергетическими и структурно-молекулярными изменениями,

могут быть описаны двусторонне, на языке сохранения материи и энергии.

Происходит так, как будто для возможно полного описания явления приходится говорить на двух языках. С одной стороны, мы охватываем процесс уравнением химической реакции, причем удовлетворяется закон сохранения материи, а с другой — составляем энергетическое уравнение, выражающее баланс взаимно превращающихся энергий при переходе от начального к конечному состоянию.

Возникает естественно вопрос о связи этих двух основных законов. Не могут ли они быть объединены в один более общий закон? Физический ответ на этот вопрос дан Эйнштейном в специальном принципе относительности и выражается хорошо известным теперь соотношением, связывающим энергию с массой. Для энергии движущегося тела (скорость v) имеем

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad [1]$$

При $v=0$ ур-ие (1) переходит в

$$E_0 = mc^2, \quad [2]$$

где m — покоящаяся масса тела, c — скорость света в пустоте — $3 \cdot 10^{10}$ см/сек.

Мы не приводим вывода ур-ия [1], имеющегося в руководствах по принципу относительности, равно и не входим в попытки получить ур-ие [1] другими способами. Такие попытки делаются до самого последнего времени (например вывод Гааса ⁽¹⁾ в связи с волновой механикой).

Фундаментальное ур-ие Эйнштейна связывает воедино оба закона сохранения. Масса тела является мерой его энергии. Изменению энергии соответствует эквивалентное изменение массы. Уже в первой работе Эйнштейн указал, что не исключена возможность опытной проверки ур-ий [1] и [2] для процессов, сопровождающихся большим выделением энергии, например, в случае радиоактивных превращений. Образование атомных ядер, обладающих громадной устойчивостью

в большом интервале изменения условий, сопровождается заметной потерей массы. В действительности усовершенствование метода определения атомных весов изотопов позволило Астону ⁽²⁾ обнаружить отклонение от целых чисел. В данном случае можно говорить о потере, дефекте массы, если принять, что ядра сконструированы из протонов и электронов.

Уравнение [1] означает расширение наших взглядов и в другом направлении. В наших энергетических уравнениях мы говорим лишь об изменении энергии, сопровождающем процесс. Поэтому, например, термодинамические равенства первого начала содержат интеграционную константу. Характер этих неопределенностей вскрывается формулой Эйнштейна.

Далее уравнение [1] показывает, что обычное выражение для кинетической энергии $\frac{mv^2}{2}$ верно лишь для v малых сравнительно с c . В действительности преобладание энергии движущегося тела сравнительно с покоящимся, равно

$$E_{kin} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - mc^2 = \frac{mv^2}{2} + \frac{3mv^4}{8c^2} + \dots \quad [3]$$

Таким образом E_{kin} равно $\frac{mv^2}{2}$ лишь в первом приближении.

Понятно, что в случае обычных химических реакций с тепловым эффектом порядка 100 cal нет надобности заменять старые уравнения эйнштейновскими. Действительно, выделение 100 cal означает уменьшение массы полученных веществ сравнительно с исходными на $4,6 \cdot 10^{-9}$ г. Такая поправка лежит далеко за пределами опыта. Но необходимо прибегнуть к уравнению Эйнштейна, когда процессы сопровождаются громадным выделением энергии. Такой случай мы имеем в излучении солнца и звезд, а также в космических проникающих лучах длины волны порядка 10^{-12} см.

§ 2. Источники звездной энергии.

Солнце излучает в секунду $3,79 \cdot 10^{33}$ эрг. Это составляет $2,9 \cdot 10^{33}$ cal в год. Из этой энергии земля поглощает одну $4,5 \cdot 10^{-10}$ часть. Жизнь и энергетические превращения на земле совершаются за счет этой энергии, так что вопрос об источнике солнечной энергии есть, в сущности говоря, вопрос об источнике энергии земной, поскольку последняя — это аккумулированное растениями солнечное излучение, перешедшее в другие виды.

Обычно в земных условиях мы получаем энергию при горении топлива. Однако допущение, что солнечная энергия получается в результате подобного горения совершенно неправильно. Солнце из горящего каменного угля могло бы покрывать указанный выше расход энергии только в течение 5 000 лет. Этим совершенно исключается возможность обыкновенных химических реакций в качестве источников звездной энергии.

Известная метеорная теория Майера (1848) тоже явно недостаточна. Если бесконечно удаленный метеор массы m , имеющий начальную нулевую скорость, падает на солнце (массы M и радиуса r), то количество полученной энергии равно $g \frac{Mm}{r} \text{ cal}$. Подставляя соответствующие значения, получаем $4,44 \cdot 10^7 m \text{ cal}$. Так как солнце излучает ежегодно $2,9 \cdot 10^{33} \text{ cal}$, то, следовательно, по метеорной теории необходимо, чтобы на него падало по крайней мере $6,5 \cdot 10^{25}$. Это составляет $3,25 \cdot 10^{-8}$ всей солнечной массы. Такая возможность, повидимому, исключается. Если принять, что метеоры летят равномерно из окружающего пространства, то значительная часть их должна была бы падать на землю. Расчет показывает, что земля, благодаря налетающим метеорам, в этом случае должна получать $\frac{1}{213}$ часть той энергии, которую она получает от солнца. Прирост массы земли должен бы вызвать удлинение года на 2,2 сек. Кроме этого, падающие метеоры вообще не могли бы продлить жизнь солнца, поскольку внутренность последнего осталась бы при этом падении неизменной. Все это заставляет отбросить

указанную теорию, имевшую последователей до последнего времени (3).

Другая теория, сводящая источник звездной энергии к гравитационным силам, — мы говорим о контракционной гипотезе Гельмгольца-Кельвина — также не может быть удержана в настоящее время. Образование тела радиуса r и массы M из разреженной материи влечет выделение энергии, равной

$\frac{agM^2}{r \cdot 4,19 \cdot 10^7} \text{ cal.}$ Здесь a — численный коэффициент, зависящий от

распределения плотности вдоль радиуса. При постоянной плотности $a = \frac{3}{5}$. При образовании солнца таким образом может быть получена энергия в $5,17 \cdot 10^{40} \text{ cal.}$ При теперешнем расходе этой энергии хватило бы примерно на 18 млн. лет. Дальнейшее сгущение при уменьшении радиуса на Δr дает

$\frac{agM^2 \Delta r}{r^2} \text{ эрг.}$ В зависимости от природы газов, их теплоем-

кости из этой энергии может выделиться наружу только часть, в то время как остальная энергия должна остаться в самой звезде (см. подробнее у Эмдена). Но время порядка нескольких десятков миллионов лет недостаточно. Нернст оценивает возраст солнца около $3 \cdot 10^9$ лет. По Джинсу эту цифру надо понизить до $3 \cdot 10^8$ лет. Геология оперирует временем порядка 10^8 лет. Таким образом контракционная гипотеза не может обеспечить достаточно длительный расход солнечной энергии. Возникает вопрос, не проявляется ли солнечная энергия в результате радиоактивного распада. Один грамм радия дает при распаде 10^9 cal. Для покрытия излучения солнца ежегодно должно распадаться около $3 \cdot 10^{24} \text{ г}$ радия. Это количество составляет $1,5 \cdot 10^{-9}$ солнечной массы. Но из наличия на солнце радия в настоящем следует заключить о присутствии урана, прародителя радия. Как известно 1 г урана в равновесии с продуктами распада дает 10^{-4} cal в час. Солнце, целиком состоящее из урана, давало бы в год $1,75 \cdot 10^{33} \text{ cal.}$ Это количество составляет 0,6 фактического излучения. Кроме того, очень вероятно, что прежде солнце излучало больше, чем теперь. Приходится следовательно, отбросить и эту попытку объяснения, как недостаточную.

Остается, повидимому, только один выход. Источником энергии надо считать процессы, при которых происходит заметное уменьшение массы. Каждый грамм массы по формуле $E = mc^2$ соответствует $9 \cdot 10^{20}$ эрг. Для поддержания солнечного расхода в год должна „излучаться“ масса в $1,3 \cdot 10^{20}$ г. При таких условиях солнце могло бы нацело исчезнуть в $1,5 \cdot 10^{13}$ лет. Так как длительность жизни звезды измеряется временем порядка 10^{11} лет, а с другой стороны массы звезд колеблются в небольших интервалах сравнительно с массой солнца, то ур-ие Эйнштейна обеспечивает звезде полную жизнь за счет потери приблизительно одного процента массы. По отношению к солнцу приближенный подсчет показывает потерю $0,31\%$ за истекшее время его существования.

Попытки обнаружить уменьшение массы делаются из наблюдений над двойными звездами. Если меньший компонент двойной звезды имеет массу m , а больший — M , то, принимая во внимание преобладание излучения большего компонента, масса последнего должна быстрее уменьшаться, чем масса первого, и отношение m/M должно приближаться к единице по мере существования двойной звезды (по диаграмме Рёсселя). Из наблюдения над 85 объектами Фогта⁽⁴⁾ считает это доказанным. По Шайну⁽⁵⁾ тут играют роль и другие факторы. Исследования звездных куч тоже дают основания для заключения о потере массы⁽⁶⁾.

Вопрос сводится в настоящее время к детализации и к попытке выяснения механизма, при помощи которого совершается дефект массы с возникновением излучения. Термодинамика приводит к интересным результатам в вопросе о равновесии материи и лучистой энергии.

Прежде всего, какие мыслимы процессы с заметным дефектом массы?

1. Наиболее вероятным является образование ядер гелия. Мы представляем себе ядра атомов, состоящими в конечном счете из электронов и протонов (ядер водорода). Искусственный распад ядра дает возможность обнаружить Н-частицы, т. е. протоны ядерного происхождения. Хорошо известная устойчивость гелиевого ядра, повидимому, связана с громадной энергией, необходимой для его разложения. Так как

ядро гелия имеет атомный вес, равный 4 и два положительных заряда, то образование его возможно из 4 протонов и 2 электронов. Масс-спектрографические определения атомных весов дают весьма точные значения (до 4 знаков). Можно легко вычислить уменьшение массы при образовании ядра гелия. Атомный вес водорода по Астону 1,00778, электрона — 0,00054, гелия — 4,00216. Таким образом имеем при образовании грамм атома ядер гелия потерю

$$4 \times 1,00778 + 2 \times 0,00054 - 4,00216 = 0,03 \text{ г.}$$

Это соответствует выделению $27 \cdot 10^{18}$ эрг. Разделив это на число Авогадро $6,06 \cdot 10^{23}$, найдем энергию при образовании одного гелиевого ядра равной $4,45 \cdot 10^{-5}$ эрг. Если энергия при элементарном процессе выделится в виде кванта света $h\nu$, то, зная $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$, найдем частоту испускаемого света $\nu = 68 \cdot 10^{20}$, чему отвечает волна длины $\lambda = \frac{c}{\nu} = 4,4 \cdot 10^{-12}$ см. Такие волны, равно и более короткие, имеются в проникающем космическом излучении. Это может служить обоснованием того, что процесс образования гелия во вселенной идет по указанной схеме с дефектом массы.

2. Наряду с энергией, выделяющейся при образовании ядер гелия, может иметь место и дефект массы при возникновении ядер других элементов. По новым данным Астона⁽²⁾, мы для ряда изотопов имеем незначительные отклонения от целочисленных величин. В переводе на энергию это дает однако значительный эффект. Приведем таблицу:

Элемент	Атомный вес	Элемент	Атомный вес	Элемент	Атомный вес
Фосфор . . .	30,9825	Криптон . .	77,926	Бром . . .	80,926
Хлор	34,983	„ . .	79,926	„ . . .	78,929
„	36,980	„ . .	81,927	Олово . . .	119,912
Аргон . . .	39,971	„ . .	82,927	Иод	126,932
„ . . .	35,976	„ . .	83,928	Ксенон . .	133,929
Мышьяк . .	74,934	„ . .	85,929		

3. Казалось бы образование гелия представляет достаточно мощный источник звездной энергии. Однако вызывает сомнения, может ли этот источник покрыть полный расход излучения. Если бы в начале своего развития звезда состояла нацело из протонов и электронов, то полное превращение в гелий, вызвало бы уменьшение массы на $0,75\%$. Если принять во внимание и дальнейший дефект массы при образовании более тяжелых ядер, то общее изменение вряд ли превысит 1% . Получается такой вывод: если звезда за время своего полного развития теряет больше 1% своей массы, то излучение нуждается в другом более мощном источнике, чем образование гелия. Помимо этого, сомнительно, чтобы звезда, даже в ранней стадии жизни, состояла только из протонов и электронов. Эддингтон оценивает их содержание примерно в 10% .

Космическое излучение, идущее главным образом от туманностей, т. е. от сравнительно холодных областей вселенной, показывает, что образование гелия, повидимому, имеет место еще в предварительной стадии накопления звездных масс.

Эддингтон попытался разрубить этот гордиев узел радикальной гипотезой. Он высказал мысль о возможности полного исчезновения массы при нейтрализации протона электроном. Материя нам известна, как совокупность положительных и отрицательных электрических зарядов. Соединение протона с электроном в „слитом“ виде должно было бы дать какой-то новый неизвестный вид вещества. Допущение Эддингтона и сводится к тому, что такое „слияние“ и есть в сущности полное самоизлучение. Вопрос о механизме этого еще не ясен. Дженси и Юз (?) представляют этот элементарный процесс, как столкновение двух электронов с одним протоном. При этом образуется один квант излучения за счет протона и электрона, между тем как в свободном виде улетает второй электрон.

4. Чтобы избежать решения, приведенного выше, был предложен другой выход, а именно допущено существование в звездах радиоактивных тел особой мощности, дающих больше энергии при распаде, чем известные на земле радий

и др. Нельзя думать, что это — земные, радиоактивные тела только в других условиях. Даже внутризвездные температуры порядка 10^7 — 10^8 град. слишком малы, чтобы изменить радиоактивное превращение. Гипотеза таких сверхрадиоактивных тел была высказана Нернстом и Джинсом. Это, по их мнению, ядра очень тяжелых неизвестных нам элементов (тяжелее урана), образующихся в звездных условиях и чрезвычайно неустойчивых. При этом Нернст⁽⁸⁾ допускает их возникновение из „нулевой энергии эфира“. К сожалению, эти постулируемые радиоактивные тела нам не могут быть известны, поскольку они образуются в условиях, неосуществимых на земле.

В действительности обе теории не противоречат друг другу. Исчезновение протона и электрона не мыслится Эддингтоном как результат простого столкновения. Если бы это было так, то возникая, соответственно числу „нейтрализованных“ частиц, энергия была бы пропорциональна числу столкновений, чего в действительности нет. Поэтому допускается, что превращение массы в излучение есть процесс, происходящий в ядре, в результате, может быть, метастабильности последнего. С другой стороны, гипотеза сверхрадиоактивности есть не что иное, как допущение образования неустойчивых ядер, быстро распадающихся с большим дефектом массы. Так что принципиально обе теории не противоречат друг другу. Но условие большого веса ядра отнюдь не является необходимой предпосылкой мощного выделения энергии при распаде. Возможно, что наряду с образующимися устойчивыми ядрами, имеет место образование неустойчивых, быстро распадающихся, с незначительной длительностью жизни. Эти метастабильные образования могут состоять и из небольшого количества протонов и электронов, что делает их появление более вероятным. Это изомеры тех или иных изотопов.

Все приведенные возможности были до последнего времени лишь высказываниями общего характера, так сказать, качественными, предварительными гипотезами. В настоящее время после работ Штерна, Ленца и др. стал возможен более детальный, количественный подход к указанным про-

блемам. Термодинамическое и кинетическое рассмотрение вопроса привело к весьма интересным результатам, которые будут приведены ниже.

§ 3. РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ МАТЕРИЕЙ И ЧЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ.

Эквивалентность массы и энергии заставляет думать, что если возможен процесс потери массы с переходом в излучение, то должен иметь место и обратный процесс превращения излучения в массу, так сказать, материализация лучистой энергии.

Если это явление обратимо, то естественно сделать попытку выяснить условия термодинамического равновесия, которое характеризуется максимумом энтропии системы. Решению этого вопроса посвящена работа Штерна⁽⁹⁾.

Введем следующие обозначения: U — полная энергия рассматриваемого пространства, V — его объем, m — масса атома, u_g — энергия атома, N — число атомов, в объеме V , T — температура, S — полная энтропия объема, s_g — средняя энтропия одного атома, u_s — энергия 1 см^3 черного излучения, k — константа Больцмана, s_s — энтропия 1 см^3 излучения.

Полная энергия данного объема есть сумма энергий атомов и черного излучения.

$$U = Nu_g + Vu_s, \quad [4]$$

Точно так же полная энтропия складывается из энтропии масс и энтропии излучения

$$S = Ns_g + Vs_s, \quad [5]$$

Условие равновесия заключается в максимуме энтропии $\delta S = 0$, при постоянной энергии $\delta U = 0$ и постоянном объеме $\delta V = 0$. Рассмотрим условия возникновения одного атома. Из ур-ий [4] и [5] легко получаем

$$\delta U = u_g + N \delta u_g + V \delta u_s = 0 \quad [6]$$

$$\delta S = s_g + N \delta s_g + V \delta s_s = 0 \quad [7]$$

Термодинамика дает известное соотношение

$$\delta u_s = T \delta s_s \quad [8]$$

Умножая ур-ие [7] на T и вычитая его из [6] получаем, соблюдая условие [8]

$$u_g - Ts_g + N(\delta u_g - T \delta s_g) = 0 \quad [9]$$

Энергия атома массы m равна

$$U_g = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = mc^2 + \frac{3}{2} k T \quad [10]$$

Для энтропии идеального газа классическая термодинамика дает

$$s_g = \frac{3}{2} k \ln T + k \ln \frac{V}{N} + S_0 \quad [11]$$

S_0 — неопределенная энтропийная константа. Квантовая статистика раскрывает эту неопределенность и дает значение абсолютной энтропии

$$s_g = k \ln \frac{(2 \pi m k T)^{3/2} V e^{5/2}}{N h^3} \quad [12]$$

Таким образом получаем

$$\delta u_g = \frac{3}{2} k \delta T \quad [13]$$

$$s \delta_g = -\frac{k}{N} + \frac{3}{2} \frac{k}{T} \delta T \quad [14]$$

Подставляя [13] и [14] в ур-ие [9] находим

$$u_g - Ts_g + kT = 0 \quad [15]$$

Подставляя дале вместо u_g и s_g их значения из ур-ий [10] и [12], получаем для числа атомов n в единице объема в равновесии с черным излучением

$$n = \frac{N}{V} = \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{mc^2}{kT}} \quad [16]$$

В случае недостаточно разреженного газа приходится принять во внимание и диэлектрическую константу среды.

Если в ур-ие 16 подставить в место m — массу электрона, равную $9 \cdot 10^{-28}$ и далее $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$; $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$, то найдем, что n равно единице примерно при ста миллионах градусов. Иначе говоря, даже при столь высокой температуре только один электрон находится в равновесии с 1 см^3 черного излучения. Что касается протонов, масса которых в 1844 раза больше, то результаты еще менее благоприятны. Как показал Иордан ⁽¹⁰⁾ ф-ла Штерна [16] согласна, как со статистикой Бозе-Эйнштейна, так и Ферми.

Вывод Штерна приводит к ряду затруднений. Если излучение находится в равновесии с некоторым количеством электронов, то оно же должно сосуществовать с гораздо меньшим количеством протонов, т. е. не выполняется условие суммарной электронейтральности, условие, кажущееся наиболее вероятным. Далее термодинамическое равновесие приводит к требованию очень незначительных масс наряду с большой энергией черного излучения — между тем как в звездах мы имеем как раз обратное, а именно, громадное скопление масс в небольшом участке вселенной. Самые высокие астрономические температуры порядка 10^8 град. оказываются слишком низкими для условия соизмеримых количеств масс и излучения.

Если процесс распада масс и перехода их в энергию излучения требуется ф-лой Штерна, то обратный процесс образования и накопления материи, в целях спасения вселенной от тепловой смерти, делается невозможным. Допущение Нернста о возникновении тяжелых радиоактивных атомов за счет „нулевой энергии эфира“ есть специально придуманная гипотеза, не стоящая в связи с другими явлениями.

Повидимому, ур-ие Штерна нуждается в коррективе. Не опущены ли в его выводе некоторые факторы, которые внесли бы существенное изменение? В действительности картина меняется, если вести рассуждения применительно к замкнутой вселенной в связи с общим принципом относительности.

§ 4. МАТЕРИЯ И ИЗЛУЧЕНИЕ В ЗАМКНУТОЙ ВСЕЛЕННОЙ.

Закономерно ли применять закон возрастания энтропии ко вселенной? Еще Клаузиус, формулировавший в 1865 г. второй принцип термодинамики словами: „энтропия вселенной стремится к максимуму“, во втором издании механической теории теплоты (1876 г.) опустил приведенное место. В основе этих затруднений лежало принятие бесконечной, безграничной вселенной, в то время как принцип энтропии в физическом смысле применим к замкнутой системе.

В другом аспекте вопрос представляется, если принять во внимание замкнутость вселенной, — идею, высказанную Эйнштейном ⁽¹¹⁾. Согласно общему принципу относительности, геометрические свойства тел не самостоятельны, а определяются расположением масс. Кривизна пространства зависит от распределения в нем материи. При равномерной плотности материи во вселенной ρ для радиуса последней получается значение

$$r = \sqrt{\frac{2}{\chi \rho}} \quad [17]$$

Здесь χ — универсальная константа, связанная согласно теории с гравитационной константой g и со скоростью света c соотношением

$$\chi = \frac{8\pi g}{c^2} = \frac{8\pi \cdot 6,67 \cdot 10^{-8}}{9 \cdot 10^{20}} = 1,86 \cdot 10^{-27}$$

Пространство постоянной положительной кривизны возможно в форме сферического пространства Римана или эллиптического Ньюкомба. Объем вселенной, мыслимой как сферическое пространство, равен:

$$V = 2\pi^2 r^3 \quad [18]$$

(для эллиптического пространства Ньюкомба $V = \pi^2 r^3$),

Нельзя себе, конечно, этот объем представлять, как внутренность некоторой сферы в трехмерном пространстве. Этот объем ограничивает гиперсферу в пространстве 4 измерений подобно тому, как сферическая поверхность ограничивает шар.

Из [17] и [18] получаем

$$V = \frac{2^{3/2} \pi^2}{\chi^{3/2} \rho^{3/2}} \quad [19]$$

Если полная масса вселенной равна M , то средняя плотность будет M/V . Это дает с ур-ием [19]

$$V = \frac{\chi^3 M^3}{32\pi^4} \quad [20]$$

При средней массе частички равной m и числе частиц N ур-ие [20] принимает вид

$$V = \frac{\chi^3 m^3 N^3}{32\pi^4} \quad [21]$$

Если пространство замкнуто, то нет причин не применять к равновесной вселенной второго принципа термодинамики. Однако выводы Штерна должны быть видоизменены, поскольку там речь шла о процессе при постоянном объеме ($\delta V = 0$). В действительности же объем вселенной зависит от масс. Увеличение массы, появление одной новой частички влечет увеличение объема вселенной на заметную величину, которая легко может быть вычислена из ур-ия [21]

$$\delta V = \frac{3N^2 \chi^3 m^3 \delta N}{32\pi^4} = \frac{3V \delta N}{N} \quad [22]$$

При увеличении массы вселенной на один атом объем, ее увеличивается на $\frac{3V}{N}$ или, так как

$$V = \frac{mN}{\rho}$$

то приращение объема равно $\frac{3m}{\rho}$

Средняя плотность масс в мире по Де Ситтеру около 10^{-26} г/см³. По Хабблу она равна $\sim 1,5 \cdot 10^{-31}$. Таким образом при появлении одного атома водорода ($m = 1,66 \cdot 10^{-24}$) объем вселенной увеличивается на $3,3 \cdot 10^7$ см³, т. е. на величину около 33 м³. Это заставляет рассматривать процесс появления и исчезновения материи с учетом переменного объема пульсирующей вселенной. Ур-ия Штерна претерпевают при этом, как показал Ленц ⁽¹²⁾, существенное изменение. Так как δV не равно нулю, то из ур-ий [4] и [5] получаем

$$u_g - Ts_g + N (\delta u_g - T \delta s_g) + \delta V (u_s - Ts_s) = 0 \quad [23]$$

Теперь U , V и N означают полную энергию, объем и число атомов в мире.

Далее δs_g теперь равно (см. ур-не [12])

$$\delta s_g = \frac{3\kappa \delta T}{2T} + \frac{\kappa \delta V}{V} - \frac{\kappa}{N} \quad [24]$$

По закону Стефана-Больцманна $u_s = aT^4$. Энтропия излучения получается из соотношения

$$ds_s = \frac{du_s}{T} = 4aT^3 dT$$

Отсюда

$$s_s = \frac{4aT^3}{3} = \frac{4u_s}{3T} \quad [25]$$

Вводя ур-ия [24], [25] и [13] в [23], получаем

$$u_g - Ts_g - \frac{kNT\delta V}{V} + kT - \frac{u_s\delta V}{3} = 0 \quad [26]$$

Если теперь вместо δV подставить его значение $\frac{3V}{N}$, то ур-ие [26] переходит в

$$u_g - Ts_g - 2kT - \frac{u_s V}{N} = 0 \quad [27]$$

Это выражение может быть упрощено. Два средних члена в нем малы сравнительно с последним. Действительно u_s — плотность черного излучения — растет пропорционально

четвертой степени температуры, далее V/N , как мы видели, значительная величина; входящие константы равны $\alpha = 7,64 \cdot 10^{-15}$, а $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$; в s_g константа k умножается на число, стоящее под знаком логарифма (см. ур-е [12]). Пренебрегая двумя средними членами, получаем

$$Nu_g = Vu_s \quad [28]$$

В этом выражении справа стоит полная лучистая энергия вселенной, а слева — полная энергия всех масс. Полученный результат, как видно, очень прост: в равновесном состоянии полная энергия масс равна полной энергии излучения. Существует, следовательно, равномерное распределение энергии на „массовую“ и лучистую. Соотношение [28] позволяет вычислить среднюю температуру вселенной¹⁾. Перепишем ур-е [28] в виде

$$Mc^2 = VaT^4$$

или

$$\rho c^2 = aT^4;$$

отсюда, при $\rho = 1,5 \cdot 10^{-31}$ и $\alpha = 7,64 \cdot 10^{-15}$, находим $T = 11,5$ град. Затруднение относительно электронейтральности вселенной разрешается благодаря ур-ию [28] весьма просто, ибо условие равновесия требует, чтобы в одном месте образовалось столько же тех или иных частиц, сколько их исчезает в другом. Таким образом при заданной электронейтральности последняя условиями равновесия не нарушается.

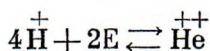
Вселенная, в которой достигнуто соотношение [28], это мертвый мир ледяного холода, мир максимума энтропии, царство тепловой смерти. Для нас, однако, представляют особый интерес процессы в нынешней вселенной, живущей, далекой от термодинамического равновесия, вселенной, где светит солнце, сияют звезды, и лучистая энергия образуется за счет потери массы. Одним из источников этой энергии является образование ядер гелия. Это явление мы можем

¹⁾ Из данного ρ находим радиус вселенной $8,4 \cdot 10^{28}$ см и объем $1,16 \cdot 10^{88}$ см³; $M = 1,74 \cdot 10^{57}$ г.

трактовать не только феноменологическим методом термодинамики, но и в смысле выяснения его механизма и течения процесса во времени.

§ 5. ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЯДЕР ГЕЛИЯ.

Образование гелиевых ядер идет по уравнению



Здесь знаком E обозначены электроны.

Для вычисления равновесного состояния нужно знать энергетический эффект реакции, а также термические данные всех входящих веществ. Можно трактовать протоны, электроны и ядра гелия, как идеальные газы. Эддингтон⁽¹³⁾ показал, что это допущение вполне закономерно, принимая во внимание температуру внутри звезд. Были введены поправки на действие электростатических сил (аналогичных Дебаевским силам в растворах электролитов), причем отклонения от газовых законов, повидимому, незначительны.

Для случая образования атома гелия из четырех водородов равновесие было вычисленно Тэйлором⁽¹⁴⁾. Но в условиях звездных температур не может быть речи об электронейтральных атомах гелия и водорода. В данном случае происходит полная ионизация атома. Поэтому мы рассмотрим образование ядер. Прилагая к указанной реакции обычную термодинамику, мы говорим, что при некоторой температуре T между H^{+} , E и He^{++} наступает равновесие, по достижении которого концентрации компонентов перестают меняться. Пусть в равновесном состоянии концентрации протонов, электронов и ядер гелия равны C_{H} , C_{e} , C_{He} , тогда имеем соотношение

$$\frac{C_{\text{H}}^4 C_{\text{e}}^2}{C_{\text{He}}} = K \quad [29]$$

K —это константа равновесия, зависящая от температуры. Пусть энергетический эффект реакции при постоянном объеме

и температуре T равен q_v . Если 4 протона и 2 электрона дают ядро гелия, то изменение энтропии при этом равно

$$\Delta S = - \frac{q_v + 5kT}{T} \quad [30]$$

В ур-нии [30] фигурирует $5kT$, ибо из 6 частиц образуется одна. Согласно первому принципу термодинамики изменение теплового эффекта с температурой равно разности теплоемкостей C_v начальных и конечных веществ. Принимая, что ${}^1_1\text{H}$, e и ${}^4_2\text{He}^{++}$ — ведут себя как идеальные газы с $C_v = 3/2 k$, получаем

$$q_v = q_0 + \frac{15}{2} kT \quad [31]$$

где q_0 — эффект при абсолютном нуле. В нашем случае

$$q_0 = 4,45 \cdot 10^{-5} \text{ эрг.}$$

С другой стороны, изменение энтропии равно энтропии возникшего ядра минус энтропия 4 исчезнувших протонов и 2 электронов.

$$\Delta S = S_{\text{He}_2} - 4S_{\text{H}} - 2S_{\text{e}} \quad [32]$$

Значение S известны из ур-ния [12]. Концентрации — величины, обратные объемам, т. е.

$$C_{\text{H}} = \frac{1}{V_{\text{H}}}; \quad C_{\text{e}} = \frac{1}{V_{\text{e}}}; \quad C_{\text{He}} = \frac{1}{V_{\text{He}}} \quad [33]$$

Из ур-ний [29], [30], [31], [32], [33] и [12] находим

$$K = \frac{C_{\text{H}}^4 C_{\text{e}}^2}{C_{\text{He}}} = \frac{(2\pi kT)^{15/2} m_{\text{H}}^6 \cdot m_{\text{e}}^3}{N^5 h^{15} m_{\text{He}}^{3/2}} e^{-\frac{q_0}{kT}} \quad [34]$$

Здесь m_{He} , m_{H} и m_{e} массы ядер гелия, протонов и электронов, равные соответственно $6,64 \cdot 10^{-24}$, $1,66 \cdot 10^{-24}$ и $9 \cdot 10^{-28}$ г. Подставляя остальные значения, находим

$$K = T^{15/2} 6,4 \cdot 10^{-29} e^{-\frac{3,2 \cdot 10^{11}}{T}} \quad [35]$$

По этой ф-ле мы можем вычислить константу равновесия при любой температуре. Как видно даже внутри звезд при $T \leq 10^7 - 10^8$ град. K — должно быть крайне малой величиной. Это значит, что в дроби $\frac{C_H^4 \cdot C_{He}^8}{C_{He}^{12}}$ знаменатель колоссально велик в сравнении с числителем. Иначе говоря, даже при сотнях миллионов градусов (а это максимальные т-ры, известные в природе) гелий практически неразложим, т. е. находится в равновесии с бесконечно малым количеством продуктов своего распада. Ф-ла [35] говорит о громадной устойчивости гелиевого ядра. Это вызывается большим энергетическим эффектом реакции его образования. Итак в звездах разложение гелия не идет. Но нас интересует больше другой вопрос. Идет ли его образование?

§ 6. Кинетика образования ядер гелия.

Для объяснения источников звездной энергии приходится прибегнуть к процессам с заметным дефектом массы и с мощным выделением энергии. Но именно это приводит к некоторым затруднениям. При таких процессах гибкое, подвижное равновесие с измеримыми количествами всех составных частей может иметь место лишь при очень высокой температуре. Для разложения гелия в значительном количестве нужно около 10^{11} град. Радиоактивные процессы, как иногда указывается, подпадают под температурное влияние при $10^{11} - 10^{12}$ град. Образование атома водорода требует кванта энергии в 0,0015 эргов. Для этого нужна температура около $75 \cdot 10^{11}$ град. ⁽¹⁵⁾. Между тем внутри звезд колебания происходят около 10^8 град. Иногда, в связи с этим, указывают, что звездные температуры не в состоянии изменить и влиять на субатомные процессы. Если мы обратим внимание на постановку вопросов в последних трех параграфах, то заметим, что до сих пор речь шла о равновесном состоянии. Между тем в звездах еще очень далеко до достижения такого равновесия. Если небольшая масса может существовать с значительным количеством энергии излучения, то в звезде это явно не достигнуто, и там, следовательно, закономерен процесс с потерей массы.

Равновесие еще не достигнуто, и процесс поэтому преимущественно односторонен. Вопрос в том, как, каким образом явление протекает во времени, стремясь к предсказываемому и требуемому термодинамикой концу. То же и в отношении образования ядер гелия. И здесь равновесие не достигнуто, поскольку в солнце и в звездах есть довольно много протонов и электронов. Достижение равновесия означало бы, что в единицу времени образуется столько же ядер гелия сколько их разлагается. Энергетический эффект был бы равен нулю. Но солнце и звезды на наших глазах излучают энергию; ядер гелия больше образуется, чем разлагается. Этого, конечно, и надо ждать, принимая во внимание слишком большую, сравнительно с равновесной, концентрацию протонов и электронов. Вопрос в том — понятен ли нам темп этого процесса, не должен ли он, по нашим представлениям, при указанных температурах, протекать медленнее. Тут мы видим, что термодинамическая трактовка недостаточна. Правильнее было бы рассматривать ее как термостатическую, поскольку выводы относятся к конечному равновесному состоянию. Вопрос, следовательно, надо поставить иначе. Могут ли при звездных температурах процессы с заметным дефектом массы идти с достаточной скоростью? Проблема не в статике, а в кинетике процесса. Попытка такого рассмотрения дана автором этой статьи (16). Константа (ур-ние [29]), полученная термодинамически, означает определенное соотношение концентраций в равновесном состоянии. Та же константа может быть получена и из соображений кинетики. В данном случае мы считаем, что равновесие наступает, когда скорость прямой и обратной реакции равны. Скорость зависит от концентраций, поскольку реагирует некоторая часть от наличного количества частиц. Если в некоторый момент концентрация ядер гелия равна $[\text{He}]$, то скорость их распада, т. е. убыль концентрации по времени равна:

$$V_2^1 = - \frac{d[\text{He}]}{dt} = K_2 [\text{He}] \quad [36]$$

K_2 — некоторая величина, константа скорости, которую можно практически определить так: K_2 показывает, какая часть

от наличного количества ядер гелия распадается за одну секунду. Скорость обратной реакции образования ядер гелия равна:

$$V_2^1 = K_1 [H]^4 [E]^2 \quad [37]$$

где K_1 — соответственно константа скорости соединения протонов и электронов. Через некоторое время концентрации достигают значений C_{He} , C_H и C_e причем $V_1 = V_2$. Тогда имеем:

$$\frac{C_H^4 \cdot C_e^2}{C_{He}} = K = \frac{K_2}{K_1}. \quad [38]$$

С точки зрения химической кинетики константа равновесия есть не что иное, как отношение констант скоростей взаимно обратных реакций. Мы видели, что K — малая величина; это значит что K_2 гораздо меньше K_1 , т. е. что константа скорости образования гелиевых ядер гораздо больше константы их распада. Вопрос, следовательно, в оценке значения K_1 . По теории химической кинетики константы скоростей могут быть представлены следующим образом:

$$K_1 = ae^{-\frac{q_1}{kT}} \quad [39]$$

$$K_2 = be^{-\frac{q_2}{kT}} \quad [40]$$

где a и b некоторые величины, связанные с числом столкновений и вообще с механизмом осуществления реакции, q_1 и q_2 означают некоторые энергии, причем

$$q_2 - q_1 = q_0, \quad [41]$$

В основе выражений [39] и [40] лежит допущение, что реагируют не все частицы, а только те, которые прошли через возбужденное активное состояние с высоким уровнем энергии. При этом q_1 и q_2 — соответственно энергии активации.

Для константы скорости мономолекулярной реакции существует ряд выражений для члена b в зависимости от теоретических предпосылок. Приведем здесь уравнение Дэшмена⁽¹⁷⁾

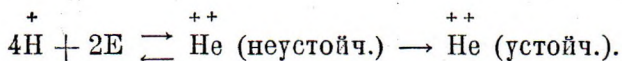
$$K_2 = ve^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad [42]$$

Здесь b связано с q_2 соотношением $b = \frac{q_2}{h}$. Это выражение для некоторых реакций удовлетворительно дает порядок K_2 , в других случаях b опытное больше b вычисленного. Выражение [42] может быть получено, как показал Льюис⁽¹⁸⁾ если принять, что реакция вызывается активированием с помощью кванта света. Мы не можем входить здесь в детальное рассмотрение этих вопросов. Укажем лишь, что они были освещены в этом журнале⁽¹⁹⁾.

Первое и простейшее допущение, которое можно сделать для определения интересующего нас K_1 —это принять $q_1=0$. При пользовании уравнением [42] мы получаем $b = \frac{q_2}{h} = \frac{q_0}{h} = 68 \cdot 10^{20}$; отсюда $K_1 = \frac{1,05 \cdot 10^{50}}{T^{45/2}}$. Такое решение, повидимому, неудовлетворительно. Константа скорости в этом случае быстро росла бы с падением температуры. Приняв $q_1=0$, мы как бы считаем, что все протоны и электроны способны к соединению, т. е. энергии активации для них не требуется и все определяется столкновениями. Поэтому можно было бы указать, что приведенное уравнение для K_1 не выполняется при низких температурах, ибо при этом нельзя допустить приближения протонов к электронам на расстояния субатомного порядка. Налетание протонов на электроны при низких температурах привело бы к образованию атомов водорода.

В случае обычных химических реакций q_1 и q_2 —величины одного и того же порядка. Если принять это и для случая образования ядер гелия, т. е. положить $q_1 \sim q_2$, то константа скорости K_1 окажется чрезвычайно малой, из чего будет следовать, что ядра гелия образуются крайне медленно. Между тем процесс этот идет с заметной скоростью. Ядра гелия в звездах должны образовываться, хотя бы уже потому, что в природе, как остроумно замечает Эддингтон, более горячего места нет. Если оба решения: $q_1=0$ и $q_1 \sim q_2$ недостаточны, то остается третий выход. Можно допустить, что q_1 —малая величина в сравнении с q_2 . Этот выход означает следующее. Из протонов и электронов обра-

зается сперва неустойчивое ядро гелия. Часть таких метастабильных ядер опять разлагается на H^+ и E , а другая часть самопроизвольно с выделением соответствующей энергии переходит в устойчивые гелиевые ядра. Процесс изобразится так:



Вскоре после первых работ Бора были попытки представить структуру гелиевого ядра. Ленц⁽²⁰⁾ для этого предложил модель обращенного атома. Если в последнем электроны вращаются вокруг ядра, то в ядре протоны вращаются вокруг электронов. Цементирующим началом в ядре был принят электрон. При выполнении условия квантования момента количества движения для протона $\left(mvr = \frac{nh}{2\pi} \right)$, бла-

годаря большой его массе (в 1844 раза больше электрона), получают радиусы порядка 10^{-12} см, т. е. близкие к субатомным. Модель Ленца.—несомненно, неточная,—такова: вокруг двух неподвижных электронов вращаются 4 протона по одной орбите в плоскости, перпендикулярной к линии соединения электронов и проходящей через ее средину. Такая модель неприемлема ввиду ее динамической неустойчивости уже по отношению к рентгеновым лучам. Полная энергия такого ядра равна $-5,37 \cdot 10^{-8}$ эрг, между тем по дефекту массы должно быть $-4,45 \cdot 10^{-5}$. Если модель Ленца явно недостаточна для устойчивого ядра гелия, то можно принять, что о а или подобная ей, в отношении порядка энергии и размеров, представляет неустойчивое, возбужденное состояние гелиевого ядра. Кинетическая энергия протонов в этом метастабильном ядре равна $+5,37 \cdot 10^{-8}$ (полной энергии с обратным знаком). Можно допустить, что свободные протоны, имеющие энергию подобного порядка, могут образовать временное, неустойчивое, промежуточное ядро размера порядка 10^{-12} см (в модели Ленца радиус орбиты протонов $5 \cdot 10^{-12}$ см), из которого спонтанно, с выделением энергии сформировывается окончательное устойчивое ядро. Энергия

порядка 10^{-8} эрг и есть как раз промежуточная между величиной атомной энергии водорода $\sim 10^{-11}$ и гелиевого ядра $\sim 10^{-5}$. Если в уравнении [40] ξ не зависит от температуры (опыт мономолекулярных реакций показывает, что температурная зависимость константы скорости определяется экспоненциальным членом), а q_1 — означает кинетическую энергию протонов неустойчивого ядра $5,37 \cdot 10^{-8}$, то из уравнений [41] [39] [40] [35] и [38] получаем для константы скорости образования ядер гелия.

$$K_1 = \frac{A}{T^{45/2}} e^{-\frac{3,9 \cdot 10^8}{T}}, \quad [43]$$

где A — некоторая величина, зависящая от коэффициента b и от того, какая часть метастабильных ядер превращается в устойчивые. Из ур-ия [43] видно, что K_1 сначала растет с температурой, затем достигает максимума при $T = 52\,000\,000$ град. и потом начинает падать при дальнейшем росте T . Этот результат имеет астрономическое значение. Обыкновенно внутри звезд температура колеблется в сравнительно небольших пределах.

Для солнца эта температура лежит около $50\,000\,000$ град., в некоторых звездах она колеблется около 10^8 град. Если принять во внимание сильно экзотермические процессы, то надо ждать разогревания, которое как будто может ускорить реакцию. Астрономам приходится допустить действие некоторого регулирующего механизма, удерживающего температуру в известном интервале. Формула [43] показывает, что выше некоторого максимального T константа скорости начинает уменьшаться. Слишком большая кинетическая энергия протонов и электронов является помехой к образованию метастабильного ядра. Последнее не образуется, повидимому, вследствие большого значения центробежных сил, мешающих протонам и электронам собраться в неустойчивое, промежуточное ядро. Для образования последнего энергия движения свободных протонов должна быть величиной того же порядка, как и инергия вращения во временно возникающем ядре. Таким образом может быть интерпретирована величина q_1 . Далее, чем выше температура, тем больше вероятность рас-

пада неустойчивого ядра на первичные протоны и электроны. Гипотеза промежуточного образования с энергией порядка 10^{-8} эрг, отвечающей группировке на протяжении $\sim 10^{-12}$ см, приводит к измеримой скорости образования гелиевых ядер и, следовательно, к довольно мощному излучению звезды в продолжение большого времени.

Мы уже указали, что есть основание полагать, что излучение является результатом и других процессов с большим дефектом массы. Это, вероятно, процессы в других метастабильных ядрах. Была уже упомянута гипотеза особенно радиоактивных тел. Возможно, что в условиях звездных температур и давлений образуются и другие малоустойчивые ядра. Приведенный выше кинетический метод можно применить и для таких промежуточных образований, у которых переход в конечное устойчивое ядро связан с полным превращением одного протона и электрона в энергию излучения.

Невозможность осуществить вышеприведенные процессы в наших лабораторных условиях, когда достигаемые температуры изменяются несколькими тысячами градусов, некоторая необычайность, отсутствие, так сказать, лабораторной привычки к таким явлениям, не должно заставлять нас относиться к указанным гипотезам, как к ненужным. Мы по этому поводу приведем слова Нернста: „Космическая физика не есть обыкновенная физика. То что в этой последней вызывает порицание, как недоказуемая спекуляция, здесь может стать логической необходимостью, с непреодолимой силой занимающей место среди изысканий“. Действительно, так или иначе, но процессы с значительным дефектом массы идут. Они происходят вблизи нас, на солнце. Более того, мы живем за счет энергии, выделяющейся при этих процессах. В таких условиях гипотезы, хоть и несвязанные непосредственно с совокупностью наших повседневных опытов, имеют право на существование, лишь бы они не противоречили основным физическим воззрениям.

Попытка кинетического решения вопроса требует:

1) допущения промежуточных ядерных образований. Это допущение оправдывается на атомах и молекулах, известных в возбужденном состоянии с высоким уровнем энергии.

2) спонтанного перехода в конечное, устойчивое состояние с освобождением соответствующей энергии. И это допущение оправдывается для атомов и молекул, возвращающихся из возбужденного состояния в стабильное.

Кинетика не противоречит термодинамике. Последняя говорит о равновесном устойчивом состоянии с точки зрения второго принципа. Кинетика только показывает путь к этому конечному состоянию. Этот путь очень долг и обеспечивает длинную жизнь солнца и звезд. Объясняя настоящее состояние, кинетика дает долгую отсрочку до термодинамической, тепловой смерти вселенной. Происходит ли новое накопление энергии в образующихся атомах за счет „нулевой энергии эфира“ или другим путем мы теперь этого еще не знаем. В настоящее время можно высказывать только общие сообщения качественного характера относительно обратного перехода⁽²¹⁾, пытаюсь привлечь сюда метод флуктуаций. В свете новых достижений опыта и теории будущей науке предстоит преодолеть тепловую смерть и объяснить вечный круговорот масс и энергии во вселенной.

ЛИТЕРАТУРА.

Труды общего значения: A. Eddington — *The Internal Constitution of the Stars*, 1926; Emden — *Thermodynamik der Himmelskörper*, *Encykl. der Mathem. Wiss.*, 1926.

- 1) A. Haas, *Phys. ZS.* 23, 632, 1927.
- 2) Aston, *Proc. of Royal Soc. A.* 115, 487, 1927.
- 3) M. Mac Millan, *Astroph. J.* 48, 5, 1918; *Scientia* 17, 3, 103, 1923.
- 4) H. Vogt, *ZS. f. Phys.* 26, 139, 1925.
- 5) G. Shajin, *Month. Not.* 85, 245, 1925.
- 6) P. ten Bruggencate, *Naturwiss.* 13, 261, 1925.
- 7) G. Jauncey and A. Hughes, *Proc. Nat. Acad. Amer.* 12, 169, 1926.
- 8) Нерст, „Успехи физич. наук“, 3, 151, 1923.
- 9) O. Stern, *ZS. f. phys. Chem.* 120, 60, 1926; *Zs. f. Elektrochem.*, 31, 448, 1929.
- 10) P. Jordan, *ZS. f. Phys.* 41, 711, 1927.
- 11) A. Einstein, *Sitz. d. Preuss. Akad.* 6, 142, 1917.
- 12) W. Lenz, *Phys. ZS.* 27, 642, 1926.
- 13) Eddington, *Month. Not.* 88, 352, 1928.

- 14) Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 44, 1902, 1922.
 - 15) Jeans, Nature, 121, 463, 1928.
 - 16) Я. К. Сыркин, Журн. русск. физ.-хим. общества, ч. физ., 1928.
 - 17) S. Dushman, J. Amer. Chem. Soc. 43, 397, 1921; Daniels, Chem. Rev. 5, 39, 1928.
 - 18) Lewis und Smith, J. Amer. Chem. Soc. 47, 1508, 1925.
 - 19) Гиншельвуд, „Успехи физич. наук“. 7, 407, 1927; Я. Сыркин, Сообщ. науч. техн.-работ республ. 23, 61, 1927.
 - 20) Lenz, München. Akad. 355, 1918; Harkins und Wilson, Zs. f. anorg. Chem. 95, 1, 1916.
 - 21) I. Ghosh, Naturwiss. 15, 445, 1927.
-