

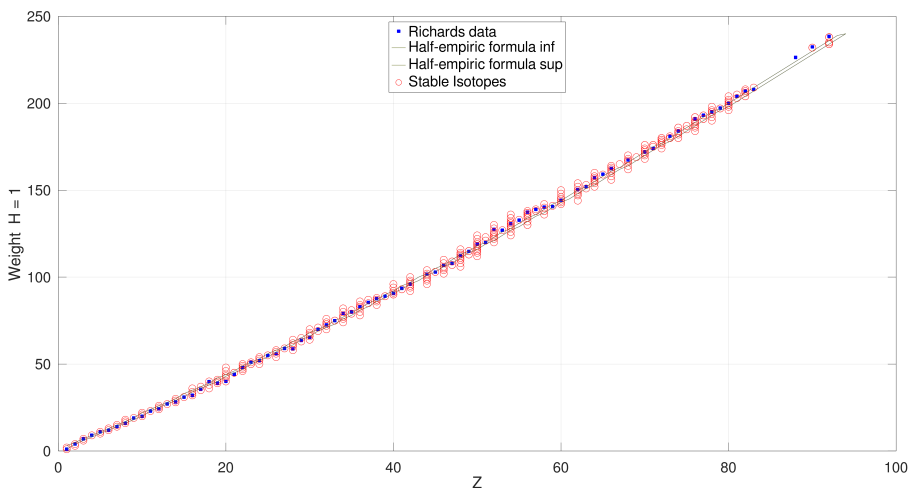
Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО

Физико-механический институт
Высшая школа прикладной математики и вычислительной физики

А. Н. Баженов

Изотопы химических элементов
до теории атомного ядра.
Анализ данных



Санкт-Петербург
2026

УДК 519.6
ББК 22.1я73
Б16

Баженов А. Н. Изотопы химических элементов до теории атомного ядра. Анализ данных. : учеб. пособие / А. Н. Баженов. — СПб. 2026. — 151 с.

В учебном пособии обсуждается широкий круг вопросов, связанных с изотопами. Дается картина изучения атомных весов химических элементов в историческом аспекте и с численными данными из оригинальных работ XIX в. Рассматриваются различные этапы становления атомистических представлений: идеи Дальтона и Праута, периодическая система Менделеева, ранние идеи изотопии. Представлены некоторые аспекты развития техники научных исследований: электролиза, спектрального анализа, пучков частиц и излучений в вакууме, с точки зрения их применения в открытии химических элементов и раскрытия свойств материи.

Для математического описания и практических вычислений представлены понятия, методы и инструменты анализа данных с интервальной неопределенностью применительно к тематике изотопов. Анализируются экспериментальные данные атомных весов химических элементов в сравнении с теоретическими представлениями. Показывается, что для корректного описания необходимо привлечение идей многозначных функций и совместности интервальных величин. Также проведен анализ данных по атомным спектрам и определению массы электрона. Применяются понятия совместности интервальных величин, моды интервальной выборки и мультиинтервалов.

Пособие предназначено для учащихся 4-го курса Высшей школы математики и прикладной физики Физико-Механического института Санкт-Петербургского университета Петра Великого по специальности «системное программирование» в рамках курса «Интервальный анализ» и учащихся 2-го курса магистратуры в рамках курса «Интервальная статистика».

Пособие адресовано также всем, кто интересуется современным естествознанием в различных областях и применению математики к решению практических задач.

Табл. 20. Ил. 69. Библиогр.: 150 назв.

Оглавление

Введение	5
1 Предистория изотопной тематики. Новый атомизм	12
1.1 Атомные веса химических элементов	12
1.1.1 Состояние представлений о химических элементах к XIX в.	12
1.1.2 Закон постоянства состава. Дискуссия между Пру и Бергголле.	20
1.1.3 Новый атомизм — Дальтон	23
1.1.4 Гипотеза Праута	29
1.1.5 Становление химии. Между Праутом и Менделеевым	33
2 Периодическая таблица Менделеева	37
2.1 Периодические системы	39
2.1.1 Периодическая таблица Мейера	39
2.1.2 Периодическая таблица Ньюленда	40
2.1.3 Периодическая таблица Менделеева	40
2.2 Развитие периодической системы	42
2.3 Проблемы периодической системы	45
2.3.1 Ошибочные данные	45
2.3.2 благородные газы	45
2.3.3 Неоткрытые элементы	46
2.3.4 Отсутствующие на Земле элементы	47
2.3.5 Редкоземельные элементы	47
2.3.6 Графическое представление таблицы Менделеева	48
2.3.7 Изотопная информация	49
3 Идеи изотопии в XIX в.	52
3.1 Бутлеров — неэлементарность атомов	52
3.1.1 О связи веса и энергии	52

3.1.2	О сложном характере элементов	53
3.2	Крукс — мета-элементы	54
3.2.1	О числе химических элементов	54
3.2.2	О происхождении химических элементов	55
3.2.3	Мета-элементы	55
3.3	Ридберг — поиск закономерностей атомных весов	56
3.3.1	Приближённая целочисленность атомных весов	56
3.3.2	Порядковые номера элементов и заряды элементов в периодической системе	57
3.3.3	Идеи неаддитивности атомных масс	57
3.3.4	Резюме Паули	58
3.4	Заключение	60
4	Развитие научной базы для атомарной теории	61
4.1	Электролиз	61
4.1.1	Исторические вехи электролиза	62
4.1.2	Открытие элементов с помощью электролиза	62
4.1.3	Атомизм и электролиз	63
4.2	Спектроскопия	64
4.2.1	Выход за рамки видимой области спектра — Гершель и Риттер	65
4.2.2	Спектр неба на Земле — линии поглощения Фраунгофера	67
4.2.3	Г. Кирхгоф и Р. Бунзен — создание метода спектроскопии	69
4.2.4	Открытие элементов с помощью атомной спектроскопии	75
4.3	Атомная спектроскопия — теория	76
4.3.1	Эмпирические формулы	76
4.3.2	Ритц. Метод вычисления и комбинационный принцип	77
4.4	Вакуумная техника, катодные лучи, рентгеновское излучение, спектроскопия	81
4.4.1	Вакуумные трубки: от игрушки к прибору	81
4.4.2	Рентгеновские лучи	83
4.4.3	Электроны и положительные электроны	85
4.4.4	Вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия	88
5	Математическая обработка данных по атомным весам	92
5.1	Историческая эволюция значений атомных весов	92
5.1.1	Эмпирические оценки атомных весов - XX в.	92
5.1.2	Данные по атомным весам Праута и Берцелиуса.	94
5.1.3	Данные по атомным весам в 1869 г.	95
5.1.4	Данные по атомным весам в 1910 г.	95
5.1.5	Сводные данные по атомным весам в XIX в.	96
5.2	Обработка данных по атомным весам в XIX в. методами интервальной статистики	96

5.2.1	Интервальный анализ и интервальная статистика	97
5.2.2	Характеристики интервала	98
5.2.3	Отношения между интервалами	98
5.2.4	Теоретико-множественные операции над интервалами	99
5.2.5	Классическая интервальная арифметика	99
5.2.6	Полная интервальная арифметика (Каухера) $\mathbb{K}\mathbb{R}$	100
5.2.7	Совместность выборки.	100
5.2.8	Индекс Жаккара.	101
5.2.9	Обработка данных — дескриптивная	102
5.2.10	Обработка данных — мера совместности	103
5.3	Обработка данных с информацией о стабильных изотопах XX в. 108	
5.3.1	Привлечение информации XX в. об изотопах	108
6	Математическая обработка данных по атомным спектрам и свойствам электронов	110
6.1	Атомные спектры — ключ к строению атома	110
6.2	Математический аппарат для обработки спектров	111
6.3	Обработка атомных спектров серии Бальмера	113
6.4	Обработка спектров вакуумного ультрафиолета Лаймана	114
6.5	Мультиинтервал атомных масс благородных газов	116
6.6	Обработка данных по свойствам катодных лучей Томсона	118
7	Итоги XIX в. с точки зрения представлений о материи	123
7.1	Новый атомизм и химическое строение вещества	123
7.1.1	Атомные веса на основе химических веществ	124
7.2	Атомный уровень материи — подготовка базы исследований XX в.	125
7.2.1	Тепловое излучение и спектроскопия атомов	125
7.2.2	Составляющие материи	126
	Заключение	127
	Список рисунков	130
	Список таблиц	133
	Литература	135
	Предметный указатель	147

Введение

«Если бы в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то какое утверждение, составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию?

Я считаю, что это — атомная гипотеза . . . все тела состоят из атомов — маленьких телец, которые находятся в непрерывном движении, притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если одно из них плотнее прижать к другому. В одной этой фразе . . . содержится невероятное количество информации о мире, стоит лишь приложить к ней немного воображения и чуть соображения».

Р. Фейнман [1].

В цитате из 1-го тома «Фейнмановских лекций по физике» содержится столь высокая оценка *атомной гипотезы*, что к ней мало что можно добавить.

Настоящая публикация посвящена возникновению идеи изотопов химических элементов и её развитию до создания теории атомного ядра. Имеется в виду, что идея изотопов возникла на уровне понимания материи как набора химических элементов, ещё до открытия атома и его ядра и осознания их свойств. Рассматриваемый период охватывает XIX в. и самое начало XX в.

В школьных и университетских курсах, монографиях по ядерной физике исторический аспект развития концепции изотопов химических элементов, как правило, излагается весьма фрагментарно. С другой стороны, книги и другие публикации по истории науки раскрывают исторический аспект, но сама предметная область при этом освещается слабо. Есть желание заполнить белые пятна, обратившись к первоисточникам: оригинальным статьям и обзорным публикациям времени исторических открытий, привести данные пионерских исследований, с тем, чтобы читатель мог составить собственное мнение о формировании идеи изотопного разнообразия. Представляется, что это будет весьма поучительно как для начинающих исследователей, так и для

сложившихся профессионалов.

В пособии показано, как постепенно возникало понимание новых уровней материи: атома, элементарных частиц, излучений, атомного ядра. Развитие понимания в этих направлениях было отнюдь не прямой линией. Скорее, траектория развития представлений похожа на поступательное, но очень неравномерное развитие кроны деревьев. В ряде случаев период непонимания проблем продолжался годы и десятки лет, пока не открывалась истина, которая в исследовании природы всегда не окончательна, и верна лишь для точно обозначенных условий.

В тематике изотопов переплетаются различные ветви научного знания: от астрофизики и планетной геологии до минералогии и биохимии. В совокупности, охват естественнонаучных вопросов в этой области очень широк и поэтому изучение изотопов в природе дает богатый материал для формирования объективного знания о действительности.

Отправной точкой подбора и организации материала служит монография [2]. В данной публикации вычленено несколько основных направлений изотопной тематики: обзор накопления эмпирических знаний, сведения по теории атомного ядра и ядерного нуклеосинтеза, современный способ учёта изотопных распределений комиссией по атомным весам, и, наконец, обзор проявлений изотопов в природе. В книге [2] каждому направлению соответствует одна глава. Настоящее пособие в основном соответствует части материала первой главы, при этом возникают по мере необходимости отсылки к материалу других глав.

Исторические сведения заимствуются из оригинальных и обзорных публикаций, часть из которых уже была использована в книге [2] ([3] — [9] и др.). Также новые источники берутся из книг и обзоров (например, [10]), специальных сайтов [11]. Основные исторические детали содержатся в самих оригинальных работах, которые частично цитируются буквально.

Для привязки содержательной части изложения к историческому и социальному контексту удобно использовать упоминание и цитирование исследований, которым присуждены Нобелевские премии. Разумеется, не всем выдающимся и значимым работам эти премии присуждены, тем не менее их упоминание упрощает восприятие логики развития познания. При присуждении премии, лауреаты читают лекции. Ряд из них содержит весьма развёрнутое раскрытие исторического контекста и ссылки как на работы лауреатов, так и других исследователей. В частности, подробным изложением исторического контекста выделяются лекции Ричардса и Планка.

В табл. 1 приведены имена лауреатов Нобелевской премии по химии, за работы, так или иначе связанные с тематикой изотопов. В табл. 2 и 3 приведены имена лауреатов Нобелевской премии по физике, связанные с тематикой изотопов, соответственно до 1930 г. и после.

Можно заметить, что с течением времени соотношение числа премий по

химии и физике меняются. В первые 20 лет XX в. их количество примерно одинаково. Это отражает тот факт, что до открытия атома и чёткой идентификации его составляющих исследования велись образно говоря в рамках «натурфилософии» с общей идейной базой и с использованием в значительной мере сходными методиками и инструментами. Постепенно для экспериментальной атомной и ядерной физики создавалась новая экспериментальная база. Само создание различного рода методик и инструментов неоднократно удостоивалось Нобелевских премий, начиная с середины 10-х гг. Х в., и 30-х гг. работы по физике стали доминирующими среди лауреатов.

Показательно при этом, что последняя Нобелевская премия по изотопной тематике, присуждённая в 1960 г., имеет название «За введение метода использования углерода-14 для определения возраста в археологии, геологии, геофизике и других областях науки». Этот факт отражает тенденцию, что во второй половине XX в. применение изотопов сместилось в науки о Земле и биоте. Но в этих науках Нобелевских премий не присуждают.

Планируется развитие темы пособия в следующих публикациях. Они будут посвящены открытию радиоактивности, формированию представлений об изотопах радиоактивных элементов, экспериментов и теоретических работах, приведших к созданию модели атома Резерфорда-Бора.

Также есть планы осветить различные аспекты открытия изотопов с помощью масс-спектрометрии и оптической спектрометрии, рассказать о рентгеновской спектрометрии. Совокупность этих исследований привела в конечном счёте к осознанию роли заряда атомного ядра как ключа к расположению элементов в периодической системе и раскрытию смысла изотопной группы химического элемента, уточнить

Открытие конституентов атомного ядра, протона и нейтрона, дало возможность создание теоретической ядерной физики, а исследование различных превращений ядер дало постепенно понимание закономерностей изотопии и пределов стабильности ядер. Наконец, открытие деления ядер открыло новую эпоху в энергетическом развитии человечества.

Как и в настоящем пособии, мы обратимся к изложению исторического контекста в лекциях Резерфорда, Содди, Гана.

Год	Лауреат	Обоснование награды
1908	Резерфорд	За проведённые исследования в области распада элементов и по химии радиоактивных веществ
1911	М. Кюри	В знак признания выдающихся заслуг в развитии химии: открытие элементов радия и полония, выделение радия и изучение природы и соединений этого замечательного элемента
1914	Ричардс	В знак признания точного определения атомных масс большого числа химических элементов (изотопы свинца 206 и 207)
1921	Содди	За вклад в наши знания о химии радиоактивных веществ и исследование происхождения и природы изотопов
1922	Астон	Изобретение масс-спектрографа и открытие с его помощью за изотопов большого числа нерадиоактивных элементов, формулировку правила целых чисел
1935	Юри	За открытие тяжёлого водорода (дейтерия ^2H)
1935	Ф. Жолио-Кюри, И. Жолио-Кюри	В знак признания заслуг по синтезу новых радиоактивных элементов
1943	Хевеши	Применение изотопов в качестве меченых атомов для изучения химических реакций
1944	Ган	За открытие расщепления тяжёлых ядер (^{238}U)
1949	Джиок	За вклад в химическую термодинамику, особенно в ту её область, которая изучает поведение веществ при экстремально низких температурах (открытие ^{17}O , ^{18}O)
1951	Макмиллан, Сиборг	За открытия в области химии трансурановых элементов
1960	Либби	За введение метода использования углерода-14 для определения возраста в археологии, геологии, геофизике и других областях науки

Таблица 1: Нобелевские лауреаты по химии, имеющие отношение к изотопной тематике

Год	Лауреат	Обоснование награды
1901	Рентген	В знак признания исключительных услуг, которые он оказал науке открытием замечательных лучей, названных впоследствии в его честь
1903	Беккерель П. Кюри М. Кюри	В знак признания исключительных услуг, которые он оказал науке своим открытием спонтанной радиоактивности В знак признания исключительных услуг, которые они оказали науке совместными исследованиями явлений радиации, открытой профессором Анри Беккерелем
1914	Лауэ	За открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах
1915	Брэгг У.Г. Брэгг У.Л.	За заслуги в исследовании структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей
1917	Баркла	За открытие характеристического рентгеновского излучения элементов
1922	Бор Н.	За заслуги в исследовании строения атомов и испускаемого ими излучения
1923	Милликен	За работы по определению элементарного электрического заряда и по фотоэлектрическому эффекту
1924	Сигбан	За открытия и исследования в области рентгеновской спектроскопии
1927	Комптон Вильсон	За открытие эффекта, названного его именем За метод визуального обнаружения траекторий электрически заряженных частиц с помощью конденсации пара

Таблица 2: Нобелевские лауреаты по физике, 1901-1930 гг.

Год	Лауреат	Обоснование награды
1935	Чедвик	За открытие нейтрона
1936	Гесс	За открытие космических лучей
	Андерсон	За открытие позитрона
1938	Ферми	За доказательство существования новых радиоактивных элементов, полученных при облучении нейтронами, и связанное с этим открытие ядерных реакций, вызываемых медленными нейтронами
1939	Лоуренс	За изобретение и усовершенствование циклотрона и за полученные с его помощью результаты, особенно в отношении искусственных радиоактивных элементов
1948	Блэкетт	За усовершенствование метода камеры Вильсона и сделанные в связи с этим открытия в области ядерной физики и физики космического излучения
1949	Юкава	За предсказание существования мезонов на основе теоретической работы по ядерным силам
1950	Пауэлл	За разработку фотографического метода исследования ядерных процессов и открытие мезонов, осуществленное с помощью этого метода
1951	Кокрофт Уолтон	За исследовательскую работу по превращению атомных ядер с помощью искусственно ускоряемых атомных частиц
1954	Боте	За метод совпадений для обнаружения космических лучей и сделанные в связи с этим открытия
1959	Сегре Чемберлен	За открытие антипротона
1961	Мёссбауэр	За исследования резонансного поглощения гамма-излучения и открытие в связи с этим эффекта, носящего его имя
1963	Гёпперт-Майер Йенсен	За открытия, касающиеся оболочечной структуры ядра
1967	Бете	За вклад в теорию ядерных реакций, особенно за открытия, касающиеся источников энергии звёзд
1975	Бор О. Моттельсон	За открытие взаимосвязи между коллективным движением и движением отдельной частицы в атомном ядре и развитие теории строения атомного ядра, основанной на этой взаимосвязи
1983	Фаулер	За теоретическое и экспериментальное исследование ядерных реакций, имеющих важное значение для образования химических элементов во Вселенной

Таблица 3: Нобелевские лауреаты по физике, 1930 г. и далее

Глава 1

Предистория изотопной тематики. Новый атомизм

XIX век сыграл огромную роль в развитии естествознания. Были развиты целые направления старых наук и начато построение новых. Механика, электромагнетизм, химия, биология, науки о Земле сделали огромный шаг вперёд. При этом понятийный аппарат и научные инструменты были еще весьма простыми, и, соответственно, точность измерений была невысокой.

Рассмотрим по шагам, как формировались идеи, которые в будущем дали основу для современного понимания химических элементов как набора совокупности подтипов, которые сейчас называются изотопами.

1.1 Атомные веса химических элементов

1.1.1 Состояние представлений о химических элементах к XIX в.

Рассмотрим представления о химических элементах к XIX в. Химические элементы и вещества сопутствовали человеку на всем периоде его существования.

Неолит

На ранних этапах становления человечество трудно говорить об исследовании людьми веществ. Во всяком случае, не обнаружено систематическое использование обработанных руд или самородков. При этом уже возникло

искусство, украшение, использовались минералы. В ходе *неолитической революции* произошёл коренной перелом в жизни человечества - от собирательства к производству.

Ряд веществ известен человечеству с «*медного века*». В первую очередь, это медь в самородном виде. В «*бронзовом веке*» к меди добавились другие элементы, участвующие в металлургическом процессе, в первую очередь, олово. Уже в 3-м тысячелетии до н.э. существовал большой ареал торговли оловом для производства бронзы. Рудники располагались от Британских островов до Центральной Азии [12].

Свинец используется многие тысячелетия, поскольку он широко распространён, легко добывается и обрабатывается. Он очень ковкий и легко плавится. Выплавка свинца была первым из известных человеку металлургических процессов.

В «*железном веке*» были освоены железо и углерод. Сплав железа и углерода — чугун не поддаётся ковке, но из него стали отливать изделия.

Помимо нужд металлургии, еще в глубокой древности использовались украшения из золота и серебра. Считается, что неолитический человек знал следующие химические элементы [13]:

Медь, Олово, Железо, Углерод, Свинец, Серебро, Золото.

Первые пять из них были связаны с металлургией и обработкой изделий металлургии и самородных материалов. Серебро и золото использовались для изготовления украшений.

В более близкое время к ним присоединились:

Сурьма — ранее 3000 до н. э.

Ртуть — ранее 1500 до н. э.

Цинк — 1300—1000 до н. э.

Сера — примерно VI век до н. э.

На рис. 1.1 представлена таблица Менделеева с обозначением химических элементов, открытых до н.э. Не показаны лантаноиды и актиноиды.

На рис. 1.2 представлена карта месторождений бронзового века [12].

Древний мир и Античность. Гипотеза атомизма

До изобретения письменности и появления большого количества образованных людей научные знания были в основном сакральными и владели ими специальные касты (жрецы). После возникновения письменности образованность была исключительным явлением. Образованными были жрецы, государственные служащие, купцы. В цивилизациях Междуречья и Египта, Индии и Китая жрецами изучались математика и астрономия, а также медицина. Знания принадлежали малочисленному замкнутому кругу лиц.

																Unknown			Неолит			BC																															
1																																					2																
H																																					He																
3	4																					5	6	7	8	9											10																
Li	Be																					B	C	N	O	F											Ne																
11	12																					13	14	15	16	17	18											Ar															
Na	Mg																					Al	Si	P	S	Cl											Ar																
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36											36																									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr											Kr																									
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54											54																									
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe											Xe																									
55	56																					55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba																					Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn											Rn						
87	88																																					86															
Fr	Ra																																					86															

Рис. 1.1: Химические элементы, открытые до н.э.

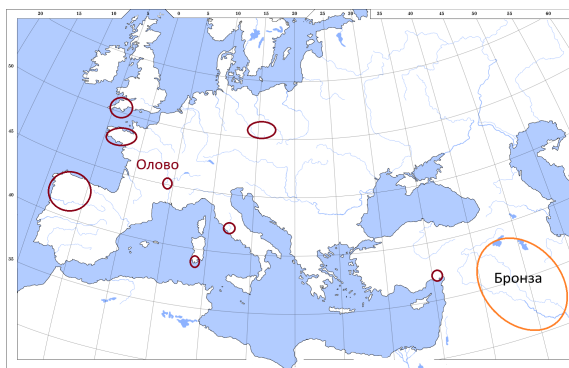


Рис. 1.2: Месторождения бронзового века [12]

В период античности в Средиземноморье произошло освоение эмпирических знаний Древнего мира. Наука стала публичной. Расширился круг образованных людей. Появились учебные заведения и библиотеки. Знания стали более объективными, стали возможны дискуссии. В эпоху эллинизма произошло взаимопроникновение различных культур: греческой и восточных.

Античность дала миру *атомистическую гипотезу*. Со времени Левкиппа (V век до н. э.) и Демокрита (460 — 370 до н. э.) в обиход вошло понятие *атома*. Значение этой идеи огромно. Приведённая во Введении цитата из Р.Фейнмана ярко демонстрирует оценку выдающегося учёного.

Основные положения атомистической гипотезы:

- Дискретность вещества: Все тела состоят из атомов.
- Непрерывное движение: Атомы постоянно движутся.
- Пустота: Между атомами есть промежутки.
- Взаимодействие: Атомы притягиваются на близких расстояниях и отталкиваются при сильном сжатии.
- Разнообразие мира: Различия в свойствах тел обусловлены разницей в форме, числе и порядке атомов.

В течение всего изложения практически непрерывно эти положения будут явно или неявно использоваться.

Лукреций Кар (99 г. до н. э. — середина 50-х гг. н.э.) в книге «О природе вещей» (*De rerum natura*) [15] изложил учение греческого философа-материалиста Эпикура (342/341 — 271/270 до н. э.) . Поэма говорит о том, что материя вечна, что она состоит из атомов, о безграничности вселенной, её постоянном движении и изменении. Экземпляр поэмы был обнаружен в 1417 г. Первое печатное издание *De rerum natura* было выпущено в Италии в 1473 г. и оказало большое влияние на интеллектуальное развитие. Книга Кара дала мощнейший толчок развитию материализма в античности и в XVII—XVIII веках.

Средние века

После падения западной Римской империи интеллектуальная деятельность в Европе существенно ослабела. Единственным крупным городом был на протяжении долгого времени Константинополь, но его культура была по большей части гуманитарной, хотя такие средства, как «греческий огонь», предположительно смесь нефти с добавками, требовал химических исследований. Однако свидетельства о применении этого оружия носят исключительно по большей части характер сообщения, но не рецепта [16].

В средневековье изучением природы веществ занималась *алхимия*. Алхимия (арабское *al-khimiya*, от греч. *χημεία* — флюид) — древняя область натурфилософии. Это философское протонаучное направление исторически практиковалось в Китае, Индии, средневековом исламском мире и Европе. Взаимное проникновение европейской и мусульманской культур вернуло в Европу через арабские переводы античные знания.

Мусульманские и европейские алхимики разработали базовый набор лабораторных методов, теорий и терминов, некоторые из которых используются до сих пор. Они не отказались от древнегреческой философской идеи о том, что всё состоит из *четырёх элементов* (огонь, земля, вода и воздух, предложены Эмпедоклом около 450 г. до н.э.), и стремились хранить

Элемент	Год	Кто открыл	Страна
As Мышьяк	1250	Альберт Великий	Германия
Bi Висмут	1550	Георгий Агрикола	Германия
P Фосфор	1669	Хенниг Бранд	Германия

Таблица 1.1: Химические элементы, открытые в средние века / начало Нового времени

свои работы в тайне от обывателей, часто используя шифры и загадочную символику. В Европе переводы средневековых исламских научных трудов и переосмысление философии Аристотеля породили процветающую традицию латинской алхимии. Именно она сыграла значительную роль в развитии науки раннего Нового времени (особенно химии и медицины).

1												2																									
H												He																									
3		4												10																							
Li		Be												Ne																							
11		12												18																							
Na		Mg												Ar																							
19		20		21		22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36			
K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr			
37		38		39		40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54			
Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe			
55		56		72		73		74		75		76		77		78		79		80		81		82		83		84		85		86					
Cs		Ba		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn					
87		88		Fr		Ra																															

Рис. 1.3: Химические элементы, открытые до Нового времени

На рис. 1.3 представлена таблица Менделеева с обозначением химических элементов, открытых до Нового времени. Не показаны лантаноиды и актиноиды.

Одной из задач, которые ставили алхимики, было получение «*философского камня*». Считалось, что камень способен превращать свинец, ртуть и другие металлы в золото. Таким образом, была поставлена проблема *трансмутации*.

Эта задача не имеет решения химическим способом, но не бессмысленна. В рамках трансмутации химических элементов в ядерных реакциях она в принципиальном плане осуществима, хотя и с очень малой вероятностью. В 2023 г. золото было получено путем облучения ртути на ускорителе электронов [17].

Процесс получения философского камня назывался «*Великое Делание*»

Hg-192 4.9 h	Hg-193 3.5 h	Hg-194 444 y	Hg-195 9.5 h	Hg-196 0.15	Hg-197 64.1 h	Hg-198 9.97	Hg-199 16.87	Hg-200 23.1	Hg-201 13.18	Hg-202 29.86	Hg-203 46.6 d	Hg-204 6.87
Au-191 3.18 h	Au-192 5.0 h	Au-193 17.6 h	Au-194 38.0 h	Au-195 186.1 d	Au-196 6.2 d	Au-197 100	Au-198 2.7 d	Au-199 3.1 d	Au-200 48.4 m	Au-201 26.4 m	Au-202 29 s	Au-203 53 s
Pt-190 0.014 6.5·10 ¹¹ y	Pt-191 2.8 d	Pt-192 0.782	Pt-193 50 y	Pt-194 32.97	Pt-195 33.83	Pt-196 25.24	Pt-197 19.9 h	Pt-198 7.163	Pt-199 30.8 min	Pt-200 12.5 h	Pt-201 2.5 min	Pt-202 43.6 h

(1) $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}(n,\gamma)^{199}\text{Au}$ (with carrier) (4) $^{198}\text{Pt}(d,n)^{199}\text{Au}$
 (2) $^{199}\text{Hg}(\gamma,p)^{198}\text{Au}$ (5) $^{200}\text{Hg}(\gamma,p)^{199}\text{Au}$
 (3) $^{198}\text{Pt}(p,n)^{198}\text{Au}$ or $^{198}\text{Pt}(d,2n)^{198}\text{Au}$ (6) $^{198}\text{Pt}(n,\gamma)^{199}\text{Pt} \rightarrow ^{199}\text{Au}$

Рис. 1.4: Процесс получения золота из ртути [17]

(Magnum Opus) и технологически включал три ключевые стадии: нигредо (чернение/гниение), альбеда (беление) и рубедо (краснение — получение красного порошка). Поиск философского камня послужил развитию лабораторной техники и процедур.

Среди прочего, в процессе поиска был открыт химический элемент фосфор — см. табл. 1.1. После нескольких часов интенсивных кипячений смеси белого песка и выпаренной мочи получились крупинцы белого вещества, которое очень ярко горело и мерцало в темноте. Бранд назвал это вещество сначала «холодным огнём», а затем phosphorus mirabilis (лат. «чудотворный носитель света»). В древнегреческой мифологии имя Фосфор (др.-греч. *φωσφορος*) носил страж Утренней звезды. Тем самым были получены свидетельства участия фосфора в метаболизме человека.

В XIV—XVI веках алхимия всё теснее связывала свои цели с задачами практической металлургии, горного дела, медицины. Наиболее значительный вклад в этот период совершил Парацельс (Швейцария, 1493-1541 гг.). Он впервые начал использовать химические вещества и минералы в медицине. В средние века были открыты элементы, представленные в табл. 1.1.

В средневековых университетах преимущественно преподавали юриспудицию и медицину. Как видно из датировок табл. 1.1 открытия делались учеными-одиночками, а разделяли эти достижения большие промежутки времени.

Новое время

За Средневековьем последовал Ренессанс (Возрождение, XIII-XVI вв.). Особое значение в становлении Возрождения имело падение Византийского государства (1453 г.). В результате в Европу бежали многие византийцы — носители античной культуры, были перевезены библиотеки и произведе-

ния искусства, содержавшие множество античных источников, неизвестных средневековой Европе. На первом этапе Возрождение носило гуманитарный характер, при этом развивались и научные направления, такие как развитие перспективы, и технические, в архитектуре.

За Ренессансом последовало Новое время. Новое время связывают с началом книгопечатания (И.Гутенберг - 1445 г.), Великими географическими открытиями (XV—XVII вв.), открытиями в астрономии (Н.Коперник «О вращениях небесных сфер» - 1543 г.), Реформацией (М.Лютер «95 тезисов» - 1517 г.), телескоп Галилея (1609 г.), микроскопические исследования Р.Гука (1665 г.) и Левенгука (1673 г.), наконец, промышленной революцией (1760-е — 1840-е гг.).

В Новое время бурно начали развиваться науки. В табл. 1.2, приведено время открытий химических элементов, открытых в XVIII в., имена авторов открытий и стран.

Элемент	Год	Кто открыл	Страна
Со Кобальт	1735	Г. Брандт	Швеция
Pt Платина	1735	А. де Ульоа	Испания
Ni Никель	1751	А. Кронштедт	Швеция
H Водород	1766	Г. Кавендиш	Великобритания
N Азот	1772	Д. Резерфорд	Великобритания
O Кислород	1774	Дж. Пристли	Великобритания
Mn Марганец	1774	К. Шееле, Ю. Ган	Швеция
Cl Хлор	1774	К. Шееле	Швеция
Ba Барий	1774	К. Шееле, Ю. Ган	Швеция
Mo Молибден	1778	К. Шееле	Швеция
W Вольфрам	1781	К. Шееле	Швеция
Te Теллур	1782	Ф. Мюллер	Габсбургская монархия
U Уран	1789	М. Г. Клапрот	Германия
Zr Цирконий	1789	М. Г. Клапрот	Германия
Sr Стронций	1790	А. Кроуфорд, М. Г. Клапрот	Германия
Y Иттрий	1794	Ю. Гадолин	Швеция
Ti Титан	1795	М. Г. Клапрот	Германия
Cr Хром	1797	Л. Воклен	Франция
Be Бериллий	1798	Л. Воклен	Франция

Таблица 1.2: Химические элементы, открытые в XVIII веке

По данным табл. 1.2 видно, что география открытий химических элементов охватила много стран Европы. В популярной форме большая информация представлена в книге [18].

Началось становление химии как науки. Химия как самостоятельная дисциплина выделилась в XVI—XVII веках. В 1661 году Р. Бойль создал труд «Химик-скептик», в котором объяснил разность свойств различных веществ тем, что они построены из разных частиц (корпускул), которые и отвечают за

свойства вещества. В 1672 году Бойль открыл, что при обжиге металлов их масса увеличивается, и объяснил это захватом «весомых частиц пламени». М. В. Ломоносов «Элементы математической химии» (1741 г.), в отличие от большинства химиков своего времени, считавших эту сферу деятельности искусством, классифицирует её как науку.

Unknown																		Neолит		BC		Medieval XVIII																									
1 H																	2 He																														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																														
55 Cs	56 Ba											72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																					
87 Fr	88 Ra																																														
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>57 La</td> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>89 Ac</td> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td colspan="11"></td> </tr> </tbody> </table>																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U											
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																	
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U																																												

Рис. 1.5: Химические элементы, открытые до до XIX в.

На рис. 1.5 представлена таблица Менделеева с обозначением химических элементов, открытых до XIX в.

Из рис. 1.5 видно, что к началу XIX в. еще не были известны целы группы химических элементов: щелочные металлы, благородные газы, редкие земли, многие переходные металлы, из актиноидов был обнаружен только уран.

Опираясь на свойства кислородных соединений различных простых тел, Лавуазье первый дал классификацию тел, известных в то время в химической практике. Основой его классификации служили, вместе с понятием о простых телах, понятия — окись, кислота и соль.

Это была первая классификация, давшая возможность с большой простотой обозреть целые ряды известных в то время в химии тел. Она дала Лавуазье возможность предугадать сложный состав таких тел, как известь, барит, едкие щёлочи, борная кислота и др., считавшихся до него телами элементарными. В своём «Начальном учебнике химии», опубликованном в 1789 году, Лавуазье назвал *простыми вещества*, которые в то время не могли быть разложены. К их числу он отнёс все известные в конце XVIII в. неметаллы, металлы, а также «земли» и радикалы. По его классификации к простым

веществам относились и гипотетические «невесомые начала», или флюиды: «свет» и «теплород». Помимо классификации, Лавуазье много работал над упрощением химической номенклатуры, вопрос о которой был поднят Гитон-ом де Морво в 1782 году; в основу этой номенклатуры легла классификация, данная Лавуазье. Новая номенклатура внесла большую простоту и ясность в химический язык, очистив его от сложных и запутанных терминов, которые были завещаны алхимией и были вполне произвольны, а часто и лишены всякого смысла.

После работ Лавуазье настала эпоха поиска основ материи и попытка их классификации.

1.1.2 Закон постоянства состава. Дискуссия между Пру и Бертолле.

Закон постоянства состава (Ж.Л. Пру, 1797 г.) [19] — любое определенное химически чистое соединение, независимо от способа его получения, состоит из одних и тех же химических элементов, причём отношения их масс постоянны, а относительные числа их атомов выражаются целыми числами. Это один из основных законов химии, справедлив только для веществ с молекулярным строением.

Буквально Пру писал: «... В заключение отмечу, что эти эксперименты подтверждают принцип, установленный мной в начале этих воспоминаний, а именно, что железо, как и ряд других металлов, реагирует в соответствии с законом природы, который, как я уже говорил, требует, чтобы каждая истинная комбинация содержала определенное количество кислорода. Поэтому в этом отношении оно не отличается от олова, ртути, свинца и т. д., короче говоря, от почти всех известных горючих веществ. Вскоре я опишу тип оксида, образующегося при соединении кислорода с углеродом в пропорции меньшей, чем та, которая наблюдается при реакции с угольной кислотой.» [19]

Закон кратных отношений — один из стехиометрических законов химии: если два элемента образуют друг с другом несколько соединений, то массы одного элемента, приходящиеся на единицу массы другого элемента, относятся как целые числа, обычно небольшие. Один из законов Дальтона — см. §1.1.3.

На основе закона сохранения массы и новой химической систематики стала возможна постановка проблемы, послужившей предметом спора между Бертолле и Пру. Сущность проблемы заключалась в том, соединяются ли вещества в некоторых определённых количественных соотношениях, зависящих от их природы, или же соотношения эти неопределенны, переменны и зависят исключительно от вводимых в реакцию количеств веществ. В первом случае следовало ожидать образования из каких-нибудь двух элементов

только немногих соединений, резко отличающихся по составу, во втором — должен был бы получаться ряд таких соединений с постепенно изменяющимся составом. Таким образом, суть спора состояла в том, происходит ли изменение состава веществ скачкообразно (дискретно) или непрерывно.

Сторонником теории непрерывного изменения состава веществ выступил Бертолле [20], сторонником скачкообразного — Пру. Признание в то время получили взгляды Пру. Тем самым был установлен один из основных законов химии — закон постоянства состава, заключающийся в том, что каждое химическое соединение имеет вполне определённый и постоянный состав.

Закон постоянства состава не выполняется для *соединений переменного состава (бертоллидов)*. Однако условно для простоты состав многих бертоллидов записывают как постоянный. Например, состав оксида железа(II) записывают в виде FeO (вместо более точной формулы $Fe_{1-x}O$).

На основании наблюдений за процессами выпадения осадков из растворов Бертолле пришёл к выводу о зависимости направления реакций и состава образующихся соединений от массы реагентов и условий протекания реакций. Эти взгляды он высказал в своем «Опыте химической статики» (1803), в котором утверждал, что элементы могут соединяться друг с другом в любых пропорциях в зависимости от массы реагирующих веществ. По вопросу о непостоянстве состава соединений и изменчивости сил химического сродства Бертолле вёл длительную полемику с Ж.Л. Пру.

В начале XIX века эта дискуссия завершилась в пользу Пру, и закон постоянства состава получил признание большинства химиков. Однако в начале XX века Н. С. Курнаков открыл существование предвиденных Бертолле химических индивидуальных веществ переменного состава, которые в память Бертолле назвал бертоллидами. Это открытие разрешило противоречие между казавшимися несовместимыми взглядами Бертолле и Пру на состав тел.

Однако, в начале 20 века было показано, что для подавляющего большинства неорганических соединений соотношение элементов меняется непрерывно, они были названы бертоллидами, в честь позиции Бертолле по этому вопросу. Соединения постоянного состава, подчиняющиеся закону Дальтона, получили названия *дальтониды*.

Дальтониды — вещества постоянного качественного и количественного состава, который не зависит от способа получения. Название происходит от имени английского учёного Джона Дальтона. Термин «дальтониды» был введен Н.С. Курнаковым в начале XX в. Подробное обсуждение вопроса содержится в его статье «Непрерывность химических превращений вещества» [21].

Исторически это понятие связано с *законом постоянства состава вещества*. Постоянство состава естественно для молекулярных веществ, поскольку молекулы состоят из вполне конкретных атомов, определённого вида и определённой массы. Для немолекулярных веществ, в частности, для кри-

сталлов с дефектами, могут быть большие отклонения от идеального соотношения между числом атомов (стехиометрии). Поэтому в узком смысле (фактически устаревшем) к дальтонидам относят так называемые стехиометрические соединения, у которых вообще нет области гомогенности (области переменного состава). В широком смысле к дальтонидам также относят соединения, у которых область гомогенности имеет конечную (ненулевую) ширину, но содержит также и стехиометрический состав.

Состав дальтони́дов выражается простыми формулами с целочисленными стехиометрическими индексами, например, MgO , $NaCl$.

Современный взгляд на вопрос включает также наличие полной информации о структуре — в *стехиометрическом соединении* (истинном дальтониде) заселённости кристаллографических позиций равны единице, то есть, дефекты в макроскопических количествах отсутствуют. По одному только составу нельзя строго отнести вещество к классу дальтони́дов. Например, область гомогенности оксида титана включает стехиометрический состав (где соотношение компонентов точно 1:1). Однако ни при этом составе, ни при каком-либо другом не достигаются идеальные (единичные) заселённости позиций титана и кислорода, то есть, данное соединение является бертоллидом, немолекулярным, нестехиометрическим веществом (но с практически стехиометрическим составом 1:1), а не дальтонидом.

Термин *стехиометрия* ввёл И. Рихтер в книге «Начала стехиометрии, или Искусство измерения химических элементов» [22], обобщивший результаты своих определений масс кислот и оснований при образовании солей.

В настоящее время вместо термина бертоллиды говорят о *веществах переменного состава*.

1.1.3 Новый атомизм — Дальтон

Дж. Дальтон, по существу, положил начало новому атомизму. Упрощённая постановка проблемы Пру — см. §1.1.2 дала возможность продвинуться в анализе основ построения материи. *Закон кратных отношений* сформулирован Дж. Дальтоном в 1803 г. [23].

Приведем выдержки из публикации [23].

«Когда любое тело находится в упругом состоянии, его конечные частицы отделены друг от друга на гораздо большее расстояние, чем в любом другом состоянии; каждая частица занимает центр сравнительно большой сферы и поддерживает её величие, удерживая все остальные частицы, которые своей гравитацией или иным образом склонны вторгаться в нее на почтительном расстоянии. Когда мы пытаемся представить себе количество частиц в атмосфере, это чем-то похоже на попытку представить себе количество звезд во Вселенной; мы сбиты с толку этой мыслью. Но если мы ограничим предмет исследования, взяв данный объем любого газа, мы, кажется, убеждены, что, какими бы малыми ни были деления, количество частиц должно быть конечным; точно так же, как в данном пространстве Вселенной количество звезд и планет не может быть бесконечным.

Химический анализ и синтез не выходят за рамки разделения частиц друг от друга и их воссоединения. Никакое новое сотворение или разрушение материи не под силу химическим процессам. С таким же успехом мы могли бы попытаться ввести новую планету в Солнечную систему или уничтожить уже существующую, как и создать или уничтожить частицу водорода. Все изменения, которые мы можем произвести, заключаются в разделении частиц, находящихся в состоянии сцепления или соединения, и соединении тех, которые ранее находились на расстоянии.

Во всех химических исследованиях справедливо считалось, что важной задачей является определение относительного *веса* простых частиц, составляющих соединение.

Но, к сожалению, на этом исследование заканчивается; тогда как из относительной массы можно было бы вывести относительную массу основных частиц или атомов тела, из которой затем можно было бы определить их количество и массу в различных других соединениях, чтобы помочь и направить будущие исследования и скорректировать их результаты. Теперь одной из главных целей этой работы является демонстрация важности и преимущества определения

относительного веса основных частиц, как простых, так и сложных тел, количества простых элементарных частиц, составляющих одну составную частицу, и количества менее сложных частиц, участвующих в образовании еще одной составной частицы.

Если имеются два тела, А и В, которые склонны к соединению, то порядок

соединений следующий, начиная с самого простого:

1 атом А + 1 атом В = атом С, бинарное соединение.

1 атом А + 2 атома В = атом D, тройное соединение.

2 атома А + 1 атом В = атом Е, тройное соединение.

1 атом А + 3 атома В = атом F, четверное соединение.

3 атома А + 1 атом В = атом G, четверное соединение.

и т. д.

Следующие общие правила могут быть приняты в качестве руководства во всех наших исследованиях, касающихся химического синтеза.

1. Если может быть получено только одно соединение двух тел, следует считать его бинарным, если только не появятся какие-либо причины, препятствующие этому.

2. Когда наблюдаются две комбинации, следует предположить, что они являются бинарным и тройным соединениями.

3. Когда получаются три комбинации, можно ожидать, что одна из них будет бинарной, а две другие — тройными.

4. Когда наблюдаются четыре комбинации, следует ожидать, что одна будет бинарной, две — тройными, одна — четвертичной и т. д.

5. Бинарное соединение всегда должно быть определённее тяжелее, чем простая смесь его двух компонентов.

6. Тройное соединение должно быть определённее тяжелее, чем смесь бинарного и простого соединений, которая, если бы была объединена, составляла бы его и т. д.

7. Вышеуказанные правила и наблюдения в равной степени применимы, когда два тела, такие как С и D, D и Е и т. д., объединяются . . .

В дальнейшем будут подробно изложены факты и эксперименты, из которых получены эти выводы; а также большое множество других, из которых можно вывести состав и вес основных частиц основных кислот, щелочей, земли, металлов, металлических оксидов и сульфидов, длинной цепочки нейтральных солей и короче говоря, всех химических соединений, которые до сих пор получили достаточно хороший анализ. Некоторые из выводов будут подтверждены оригинальными экспериментами.

Ввиду новизны и важности идей, предложенных в этой главе, сочтено целесообразным привести иллюстрации, показывающие способ соединения в некоторых более простых случаях. Пример такой иллюстрации прилагается к этой первой части. Элементы или атомы таких тел, которые в настоящее время считаются простыми, обозначаются маленьким кружком с каким-либо отличительным знаком; а соединения состоят в соседнем расположении двух или более из них; когда три или более частиц упругих жидкостей соединяются вместе в одну, следует предположить, что частицы одного вида отталкиваются друг от друга и, следовательно, занимают свои места соответственно.» [23]

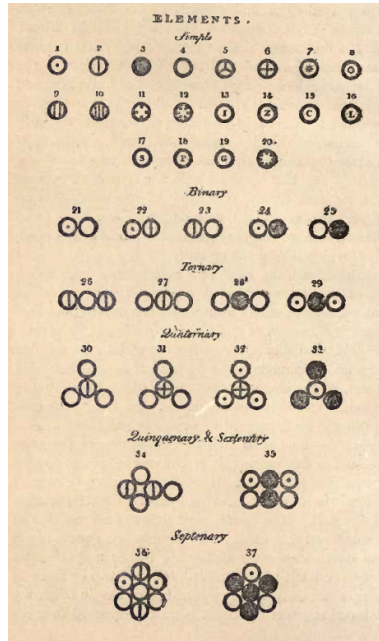


Рис. 1.6: Элементы по Дальтону [23]

На рис. 1.6 изображены произвольные знаки или обозначения, выбранные для представления различных химических элементов или конечных частиц.

Fig.			Fig.		
1	Hydrog.	its rel. weight	1	11	Strontites, - - - 46
2	Azote, - - - -	5	12	Barytes, - - - 68	
3	Carbone or charcoal, -	5	13	Iron, - - - 38	
4	Oxygen, - - - -	7	14	Zinc, - - - 56	
5	Phosphorus, - - -	9	15	Copper, - - - 56	
6	Sulphur, - - - -	13	16	Lead, - - - 95	
7	Magnesia, - - - -	20	17	Silver, - - - 100	
8	Lime, - - - -	23	18	Platina, - - - 100	
9	Soda, - - - -	23	19	Gold, - - - 140	
10	Potash, - - - -	42	20	Mercury, - - - 167	

Рис. 1.7: Веса элементов по Дальтону [23]

Гипотеза Дальтона. Комментарий Т. Томсона.

Известный химик и издатель Т. Томсон дал развёрнутый комментарий гипотезы Дальтона [24].

«У нас нет прямых средств для определения плотности атомов тел; но г-н Дальтон, чья необычайная изобретательность и проникаемость хорошо известны философскому миру, недавно выдвинул гипотезу, которая, если окажется верной, предоставит нам очень простой метод определения этой плотности с большой точностью. Хотя автор еще не счел нужным опубликовать свою гипотезу, тем не менее, поскольку понятия, из которых она состоит, оригинальны и чрезвычайно интересны, и поскольку они тесно связаны с некоторыми из самых сложных частей доктрины сродства, я осмелился, с разрешения г-на Дальтона, обогатить эту работу кратким ее обзором.*

Гипотеза, на которой основаны все представления г-на Дальтона о химических элементах, такова: Когда два элемента объединяются, образуя третье вещество, следует предположить, что *один* атом одного соединяется с *одним* атомом другого, если только не найдется какое-либо основание для предположения обратного. Так, кислород и водород объединяются и образуют воду. Следует предположить, что атом воды образуется в результате соединения одного атома кислорода с одним атомом водорода. Аналогичным образом, атом аммиака образуется в результате соединения одного атома оксида азота с одним атомом водорода.

Если мы представим атом кислорода, водорода и азота следующими символами

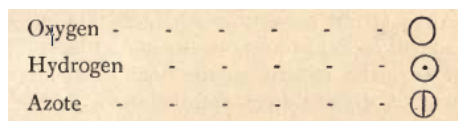


Рис. 1.8: Обозначения элементов

Тогда атом воды и атом аммиака будут представлены соответственно следующими символами:

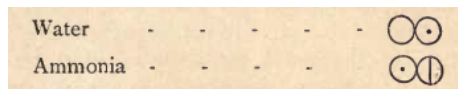


Рис. 1.9: Атомы воды и аммиака

Но если эту гипотезу допустить, она предоставляет нам готовый метод

определения относительной плотности атомов, входящих в такие комбинации; ибо было доказано анализом, что вода состоит из

* Справедливости ради, я должен предостеречь читателя от принятия решений по идеям этого философа на основе представленного мною очерка, полученного из нескольких минут беседы и короткой письменной заметки. Ошибки, если таковые имеются, следует отнести на мою ответственность, а не на его; поскольку весьма вероятно, что я мог неправильно истолковать его смысл в некоторых моментах.

Атом воды, конечно же, состоит из 85% кислорода и 14% водорода по весу. Теперь, если он состоит из одного атома кислорода, соединенного с одним атомом водорода, следует, что масса одного атома водорода составляет отношение массы одного атома кислорода к массе одного атома кислорода 14 к 85, или 1 к 6, что очень близко. Аналогичным образом было показано, что атом аммиака состоит из 80 частей азота и 20 частей водорода. Следовательно, масса атома водорода составляет 20 к 80, или 1 к 4, или 1 к 4. Таким образом, мы получили следующие относительные плотности этих трех элементарных тел.

Водород — 1

Азот — 4

Кислород — 6.

В наших силах проверить, насколько эта гипотеза согласуется с экспериментом, изучив соединение азота и кислорода, исходя из предположения, что эти частицы соединяются атом за атомом, и что соответствующие плотности атомов соответствуют приведенной выше таблице. Но азот и кислород соединяются в различных пропорциях, образуя закись азота, закись азота и азотную кислоту, помимо некоторых других соединений, которые нет необходимости перечислять. Предыдущая гипотеза не применима ко всем этим соединениям; поэтому г-н Дальтон расширяет ее применение

⋮

Исходя из предположения, что гипотеза г-на Дальтона обоснованна, в следующей таблице представлена плотность атомов простых газов и газов, состоящих из упругих жидкостей, а также обозначения состава этих сложных атомов:

Кислород и закись азота при контакте немедленно соединяются и образуют пар желтого цвета. Из экспериментов Дальтона следует, что эти газы способны соединяться в двух различных пропорциях. Сто мер обычного воздуха, добавленных к 36 мерам закиси азота в узкой трубке над водой, оставляют остаток в 79 дюймов; и сто мер обычного воздуха, поданного к 72 мерам закиси азота в широком стеклянном сосуде над водой, также оставляют остаток в 79 мер.* Согласно этим экспериментам, 21 кубический дюйм кислорода способен соединиться с 36 и с 72 кубическими дюймами закиси азота; или 100 дюймов кислорода соединяются со 171,4 и с 342,8 дюйма-








	Water	-	-	-	-	7
	Ammonia	-	.	.	.	6
	Nitrous gas				-	11
	Nitrous oxide	-	-	-	-	16
	Nitric acid	-	-	-	-	17
	Oxymuriatic acid	-	-	-	-	24
	Hyperoxymuriatic acid	-	-	-	-	27

Рис. 1.10: Составы и веса различных веществ [24]

ми закиси азота. Если мы применим гипотезу г-на Дальтона, изложенную в предыдущем разделе, к этим комбинациям, мы получим: первую, состоящую из одного атома кислорода, соединенного с одним атомом азота; вторую, состоящую из одного атома кислорода, соединенного с двумя атомами азота. Первая, по-видимому, является веществом, обычно называемым азотной кислотой; вторая — это пары азота или азотная кислота, насыщенная азотом. Далее будут приведены символы, обозначающие состав атома каждого из них, и плотность этого атома, полученная путем сложения числ, обозначающих плотность каждого из составляющих атомов.


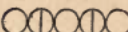
					Density.
	Nitric acid	-	-	-	17
	Nitrous vapour	-	-	-	28

Рис. 1.11: Составы и веса азотной кислоты и с парами азота [24]

Первое представляет собой тройное соединение и может быть разделено только на закись азота и кислород или на азот и кислород; но второе представляет собой пятерное соединение и может быть разделено на закись азота и кислород, закись азота и кислород, азотную кислоту и закись азота, кислород и азот.»

Дальтон ошибался, считая атомы неделимыми и был неправ, предполагая, что простейшие соединения состоят из одинарного соотношения атомов (например, формула воды у него была НО, а не Н₂О).

При этом Дальтон впервые связал атомную теорию с практическими задачами химии, введя понятие атомного веса. Он создал первую таблицу атомных весов, взяв за единицу водород.

Именем Дальтона названа *атомная единица массы, Да*.

1.1.4 Гипотеза Праута

На рис. 1.12 представлена таблица Менделеева с обозначением химических элементов, открытых до 1815 г.

		Unknown 1815																													
1 H													2 He																		
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba											72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn					
87 Fr	88 Ra																														
																	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U											

Рис. 1.12: Химические элементы, открытые до 1815 г.

В 1815 [25] и в 1816 [26] гг. Уильям Праут опубликовал анонимно статьи в авторитетном издании химика Томаса Томсона Thomson's Annals of Philosophy. Журнал издавался с 1813 по 1827 год и был предшественником Philosophical Magazine, который издаётся и до сих пор. В нём, в частности, в начале XX в. печатался Эрнест Резерфорд.

В упомянутых статьях Праут высказал две важнейшие для того времени гипотезы. Он впервые предположил, что атомы химических элементов имеют сложную структуру и что все атомы могут образовываться из простейшего — водорода путём конденсации. Таким образом, *веса атомов всех химических элементов должны быть кратны весу атома водорода*.

Данные идеи получили имя *гипотеза Праута*, которая стала предметом дискуссий более чем на столетие. Одновременно подобную работу опубликовал в Германии И.Л.Г. Майнеке [27].

В табл. 1.13 приведены атомные веса 14-ти «основных» элементов. В число входят водород (атомный вес = 1), углерод, азот, фосфор, кислород, сера, кальций, железо, цинк, хлор, калий, барий, йод.

В столбцах таблицы приведены как модельные, так и экспериментальные значения атомных весов химических элементов, а также ссылки на работы

TABLE I.—Elementary Substances.

Name.	Sp. gr. hydr. being 1.	Wt. of atom, 2 vols. hydr. being 1.	Wt. of atom, oxygen being 10.	Wt. of atom, oxygen being 10, from experiment.	Sp. gr. atmospheric air being 1.	Sp. gr. atmospheric air being 1, from experiment.	Wt. in grs. of 100 cub. inches, Barom. 30, Therm. 60.	Wt. in grs. of 100 cub. in. from exper.	Observations.
Hydrogen ...	1	1	1.25	1.32	.06944	.073 ¹	2.118	2.23	¹ Dr. Thomson. See <i>Annals of Philosophy</i> , i, 117.
Carbon	6	6	7.5	7.54 ²	.4166	—	12.708	—	² Dr. Wollaston, from Biot and Arrago. <i>Phil. Trans.</i> civ. 29. Dr. Thomson makes it 7.51. <i>Annals of Philosophy</i> , ii, 42.
Azote	14	14	17.5	17.54	.9722	.969 ³	29.652	29.56	³ Dr. W. from Biot and Arrago.
Phosphorus ...	14	14	17.5	17.4 ⁴	.9722	—	29.652	—	⁴ Dr. W. from Berzelius and Rose.
Oxygen	16	8	10	10	1.1111	1.104 ⁵	33.888	33.672	⁵ Dr. Thomson, from a mean of several experiments.
Sulphur	16	16	20	20*	1.1111	—	33.888	—	⁶ Dr. W. from Berzelius.
Calcium	20	20	25	25.467	1.3888	—	42.36	—	⁷ Dr. W. from experiment.
Sodium	24	24	30	29.1*	1.6666	—	39.332	—	⁸ Dr. W. from Davy.
Iron	28	28	35	34.5*	1.9444	—	59.302	—	⁹ Dr. W. from Thenard and Berzelius.
Zinc	32	32	40	41 ¹⁰	2.222	—	67.777	—	¹⁰ Dr. W. from Gay-Lussac.
Chlorine	36	36	45	44.1 ¹¹	2.5	2.483 ¹²	76.248	—	¹¹ Dr. W. from Berzelius.
Potassium ...	40	40	50	49.1 ¹³	2.7777	—	84.72	—	¹² Quoted from Dr. Thomson, <i>Annals of Philosophy</i> , iv, 13.
Barytium ...	70	70	87.5	87 ¹⁴	4.8611	—	148.26	—	¹³ Dr. W. from Berzelius.
Iodine	124	124	155	156.21 ¹⁵	8.6111	—	262.632	—	¹⁴ Dr. W. from Berzelius and Klaproth.
									¹⁵ Gay-Lussac. <i>Ann. de Chim.</i> xci, 5.

Рис. 1.13: Атомные веса «основных» элементов. Таблица I из [25]

ученых, получивших эти данные.

Точность данных отражает уровень экспериментальной техники того времени. В каких-то случаях соответствие в нынешними данными удовлетворительное. Для ряда элементов необходимо делать поправку в два раза в связи с тем, что формулы химических соединений не были тогда установлены.

В [25] Праут приводит пояснения к тому, как были получены данные в таблице 1.13.

Например, для кислорода и азота рассуждения следующие, [25].

«1. Кислород и азот. Было известно, что воздух состоит из четырех объемов азота и одного объема кислорода. Принимая атомную массу кислорода равной 10 и атомную массу азота равной 17,5, можно было бы определить по массе, что воздух состоит из одного атома кислорода и двух атомов азота, то есть в процентном отношении:

$$(10/45)(100) = 22,22$$

$$\text{и } (35/45)(100) = 77,77.$$

Соответствующие удельные плотности, x и y , теперь были легко вычислены, предполагая, что удельная плотность воздуха равна 1, и учитывая, что $(x/y) = (22,22/77,77)$ и $(x + 4y)/5 = 1$. Решая уравнения, получилось

$$x = 1,1111$$

$$\text{и } y = 0,9722.»$$

В табл. 1.15 приведены атомные веса 24-ти элементов, веса которых были

On the Specific Gravities of the Elementary Gases.

1. *Oxygen and Azote*.—Chemists do not appear to have considered atmospheric air in the light of a compound formed upon chemical principles, or at least little stress has been laid upon this circumstance. It has, however, been long known to be constituted by bulk of four volumes of azote and one volume of oxygen; and if we consider the atom of oxygen as 10, and the atom of azote as 17.5, it will be found by weight to consist of one atom of oxygen and two atoms of azote, or per cent. of

Vol. VI, N^o V. X

322 *Relation between the Specific Gravities of* [Nov.]

Oxygen	22.22
Azote	77.77

Hence, then, it must be considered in the light of a pure chemical compound; and indeed nothing but this supposition will account for its uniformity all over the world, as demonstrated by numerous experiments. From these data the specific gravities of oxygen and azote (atmospheric air being 1.000) will be found to be,*

Oxygen	1.1111
Azote9722

Рис. 1.14: Расчет атомных весов кислорода и азота [25]

вычислены «по аналогии».

Табл. 1.15 включает в основном элементы середины таблицы Менделеева, а также и тяжелые элементы, такие как платина, золото, висмут, уран. Ввиду неизвестных на то время значений валентности, атомные веса содержат ошибки порядка 2.

В итоге были сделаны следующие выводы:

- «(а) все элементарные числа, принимая водород за 1, делились на 4, за исключением углерода, азота и бария, которые делились на 2, что указывает на то, что они изменялись на большее число, чем единица водорода;
- (б) кислород, по-видимому, не входил в соединение в соотношении двух объемов по четыре атома; и
- (в) все газы, даже после максимально возможной сушки, все еще содержали некоторое количество воды. Количество влаги можно было определить с наибольшей точностью.

В целом можно констатировать, что Праут привёл атомные веса 38-ти химических элементов и на время публикации работы эта система давала разумную основу для обсуждения и использования. В публикации [26] методика была усовершенствована, и данные улучшены.

На рис. 1.16 представлены атомные веса элементов по данным Праута 1815 г. [25]. В качестве аргумента взяты современные значения порядковых номеров элементов в таблице Менделеева (заряды атомных ядер).

TABLE IV.—*Substances stated from Analogy, but of which we are yet uncertain.*

Name.	Sp. gr. hydr. being 1.	Wt. of atom, 2 vol. hydr. being 1.	Wt. of atom, oxygen being 10.	Wt. of atom, ox. being 10, from exper.	Observations.
Aluminum	8	8	10	10·68 ¹	¹ Berzelius.
Magnesium	12	12	15	14·6 ²	² Henry. Berzelius makes it 15·77.
Chromium	18	18	22·5	23·6 ³	³ Berzelius.
Nickel	28	28	35	36·5 ⁴	⁴ Ditto.
Cobalt	28	28	35	36·6 ⁵	⁵ Rolhoff.
Tellurium.....	32	32	40	40·27 ⁶	⁶ Berzelius.
Copper.....	32	32	40	40 ⁷	⁷ As deduced by Dr. Thomson.
Strontium.....	48	48	60	59 ⁸	⁸ Klaproth.
Arsenic.....	48	48	60	60 ⁹	⁹ Berzelius.
Molybdenum ..	48	48	60	60·13 ¹⁰	¹⁰ Bucholz and Berzelius.
Manganese	56	56	70	71·15 ¹¹	¹¹ Berzelius.
Tin.....	60	60	75	73·5 ¹²	¹² Ditto.
Bismuth	72	72	90	89·94 ¹³	¹³ Ditto.
Antimony.....	88	88	110	111·11 ¹⁴	¹⁴ Ditto. Dr. Thomson makes it 112·49.
Cerium.....	92	92	115	114·87 ¹⁵	¹⁵ Hisinger.
Uranium.....	96	96	120	120 ¹⁶	¹⁶ Bucholz.
Tungsten	96	96	120	121·21 ¹⁷	¹⁷ Berzelius.
Platinum.....	96	96	120	121·66 ¹⁸	¹⁸ Ditto.
Mercury.....	100	100	125	125 ¹⁹	¹⁹ Fourcroy and Thenard.
Lead.....	104	104	130	129·5 ²⁰	²⁰ Berzelius.
Silver.....	108	108	135	135 ²¹	²¹ Wenzel and Davy.
Rhodium.....	120	120	150	149·03 ²²	²² Berzelius.
Titanium.....	144	144	180	180·1 ²³	²³ Ditto.
Gold.....	200	200	250	249·68 ²⁴	²⁴ Ditto.

Рис. 1.15: Атомные веса «дополнительных» элементов.
Таблица IV из [25]

Значения небольшой части весов соответствует современным данным. Однако большая часть данных находится в существенном противоречии с ними. У некоторых групп элементов веса одинаковы. Это результат очень грубого округления.

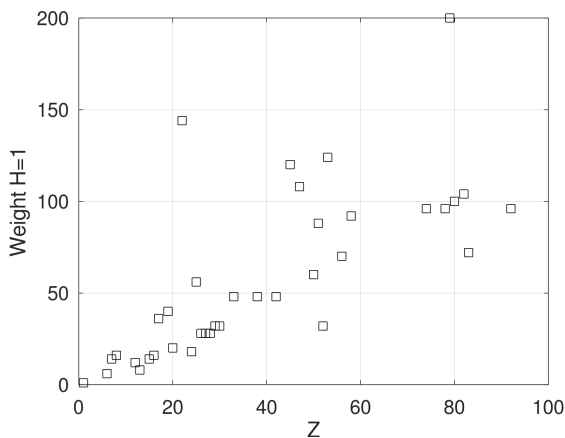


Рис. 1.16: Атомные веса элементов по данным Праута 1815 г. [25]

В данных нарушена монотонность значения веса от порядкового номера элемента. Здесь неточность уже в разы. Одной из причин являются неверные представления о составе химических соединений. В таких случаях атомные веса существенно занижены.

1.1.5 Становление химии. Между Праутом и Менделеевым

Далее гипотеза Праута стала на долгие годы объектом обсуждения. Какое-то время считалось, что она неверна и приводились убедительные аргументы: явная нецелочисленность весов довольно большого количества элементов. Вместе с тем, исследователи полагали, что целочисленность весов достаточно многих элементов не случайна. См. гипотезы Бутлерова §3.1 и Крукса §3.2, исследования Ридберга §3.3.

Берцелиус на опыте подтвердил многие химические законы, известные к тому времени. В течение 1808—1812 годов он получил новые доказательства закона кратных отношений, ранее предложенного Джоном Дальтоном, и связал атомистическую теорию с обширными и разнообразными химическими фактами.

В 1813 г. и далее Берцелиус опубликовал в *Annals of Philosophy* ряд статей [29], относящихся к пропорциям химических веществ в реакциях, а также способы обозначения веществ и записи химических реакций. «*Essay on the Cause of Chemical Proportions, and on Some Circumstances Relating to Them:*

Together with a Short and Easy Method of Expressing Them.»

Берцелиус ввёл по существу современную систему химических символов: для обозначения элемента использовалась первая заглавная буква его латинского или греческого названия, и иногда за ней следовала ещё одна строчная буква; для указания числа атомов химических элементов в химическом соединении им использовались численные индексы, отражающие стехиометрическое соотношение элементов; такую краткую запись химического соединения Берцелиус назвал *формула*. Берцелиус внес изменения в химическую номенклатуру элементов и неорганических веществ, построив её на латинском языке и введя для разных классов соединений соответствующие приставки, суффиксы и окончания. Переведённая на многие языки, она послужила основой для современной химической номенклатуры:

«... в качестве химического обозначения я буду использовать начальную букву латинского названия каждого элементарного вещества; но поскольку у многих веществ начальная буква одинакова, я буду различать их следующим образом:

1. В классе, который я называю металлоидами, я буду использовать только начальную букву, даже если эта буква является общей для металлоида и какого-либо металла.
2. В классе металлов я буду различать те, которые имеют одинаковые начальные буквы с другим металлом или металлоидом, записывая первые две буквы слова.
3. Если первые две буквы являются общими для двух металлов, в этом случае я буду добавлять к начальной букве первую согласную, которая у них не общая:

например, S = сера, Si = кремний, St = сурьма, Sn = олово, C = углерод, Co = кобальт, Cu = медь, O = кислород, Os = осмий ...

Химический знак всегда выражает один объем вещества. Если необходимо указать несколько объемов, это делается путем сложения количества объемов: например, оксид меди (протоксид меди) состоит из объема кислорода и объема металла; следовательно, его знак — Cu + O. Оксид меди (пероксид меди) состоит из 1 объема металла и 2 объемов кислорода; следовательно, его знак — Cu + 2O. Аналогичным образом, знак для серной кислоты — S + 3O; для угольной кислоты — C + 2O; для воды — 2H + O, ...

Когда мы выражаем составной объем первого порядка, мы отбрасываем знак «+» и ставим число объемов над буквой: например, CuO + SO₃ = сульфат меди, CuO₂ + 2SO₃ = персульфат меди. Преимущество этих формул в том, что если мы уберем кислород, мы сразу увидим соотношение между горючими радикалами. Что касается объемов второго порядка, то выражать их формулами как один объем крайне редко бывает выгодно; но если мы хотим выразить их таким образом, мы можем сделать это, используя скобки, как это делается в алгебраических формулах: например, квасцы состоят из

3 объема сульфата алюминия и 1 объема сульфата калия. Их символ — $3(\text{AlO}_2 + 2\text{SO}_3) + (\text{Po}_2 + 2\text{SO}_3)$. Что касается органических объемов, то в настоящее время очень неясно, насколько успешно можно использовать цифры для выражения их состава. На следующих страницах нам придётся выражать объём аммиака. Это реакция $6\text{H} + \text{N} + \text{O}$ или H_6NO .»

Кроме того, Берцелиус привел результаты измерений атомных масс большого количества элементов.

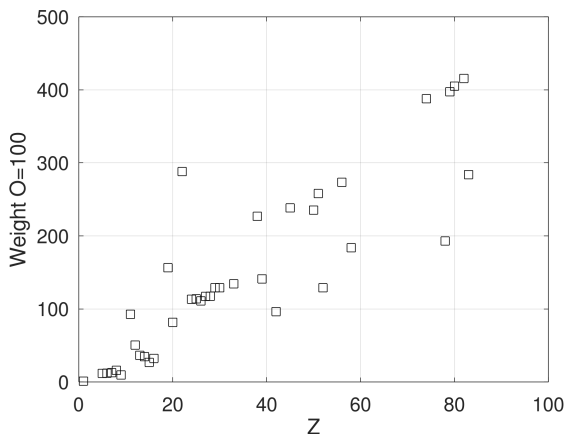


Рис. 1.17: Атомные веса элементов по данным Берцелиуса [29]

На рис. 1.17 построен график атомных весов элементов по данным Берцелиуса [29]. Он существенно отличается от графика на рис. 1.16, где представлены атомные веса элементов по данным Праута.

Далее мы проведём наглядное сравнение результатов Праута и Берцелиуса §5.1.2 между собой, а также в более широком контексте исследований XIX в. §5.1.5.

Численные данные Берцелиуса приведены в табл. 1.3. В публикации [30] дан обзор его научной деятельности.

Names	Symbols	Weight in form of gas	Ditto at a minimum	Ditto at a maximum	Sp. gr. in a solid form
Oxygen	O	100.00
Sulphur	S	201.00	200.00	210.00	1.998
Phosphorus	P	167.512	167.3	...	1.714
Muriatic radicle	M	139.56	...	157.7	...
Fluoric radicle	F	60.
Boron	B	73.273
Carbon	C	75.1	73.6	75.9	3.5
Nitric radicle	N	79.54	75.51
Hydrogen	H	6.636	...	7.63	...
Arsenic	As	839.9	...	852.2	8.81
Molybdenum	Mo	601.56	8.6
Chromium	Ch	708.045	5.9 ?
Tungsten	Tn	2424.24	17.22
Antimony	Sb	1612.96	6.7
Tellurium	Te	806.48	...	819.	6.115
Columbium	Cl
Titanium	Ti	1801.
Zirconium	Zr
Silicium	Si	216.66
Osmium	Os
Iridium	I
Rhodium	Rh	1490.31	11.
Platinum	Pt	1206.7	21.65
Gold	Au	2483.8	19.361
Palladium	Pa	1407.56	11.871
Silver	Ag	2688.17	...	2718.31	10.51
Mercury	Hg	2531.6	2503.13	2536.1	13.56
Copper	Cu	806.48	800.	...	8.722
Nickel	Ni	733.8	8.666
Cobalt	Co	732.61	8.7
Bismuth	Bi	1774.	9.88
Lead	Pb	2597.4	...	2620.2	11.445
Tin	Sn	1470.59	7.299
Iron	Fe	693.64	7.788
Zinc	Zn	806.45	7.215
Manganese	Ma	711.575	8.013
Uranium	U
Cerium	Ce	1148.8
Yttrium	Y	881.66	876.42
Glucinum	Gl
Aluminum	Al	228.025	...	342.	...
Magnesium	Ms	315.46	301.63	321.93	...
Strontium	Sr	1418.14
Barytium	Ba	1709.1
Calcium	Ca	510.2
Sodium	So	579.32	0.9348
Potassium	Po	978.0	0.8

Таблица 1.3: Comparative Table of the Specific Weights of Elementary Bodies [29]

Глава 2

Таблица Менделеева

В XIX в. шло бурное становление химии как науки и открытие новых элементов. Изобретение *электролиза* позволило выделить щелочные элементы.

		Unknown										Neolithic		BC		Medieval XVIII		XIX-I																	
1	H																					2	He												
3	Li	4	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne										
11	Na	12	Mg											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar										
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba			72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra																																
		57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu				
		89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U																										

Рис. 2.1: Химические элементы, открытые до гипотезы Менделеева

На рис. 2.1 представлена таблица Менделеева с обозначением химических элементов, открытых до гипотезы Менделеева.

Видно, что значительная часть будущей периодической системы уже известна. Полностью неизвестны благородные газы. Редкоземельные элемен-

ты только начали изучаться. При этом уже найдены два актиноида, торий и уран. Пока они еще не выделены в отдельную группу, а об их радиоактивных свойствах еще ничего не известно.

Неизвестны пока только некоторые из «обычных» элементов.

Элемент	Год	Кто открыл	Страна
Nb Ниобий	1801	Ч. Хэтчетт	Великобритания
Ta Тантал	1802	А. Экеберг	Швеция
Pd Палладий	1803	У. Волластон	Великобритания
Se Церий	1803	Й. Берцелиус, В. Хизингер и М. Г. Клапрот	Швеция и Германия
Ir Иридий	1804	С. Теннант	Великобритания
Os Осмий	1804	С. Теннант	Великобритания
Rh Родий	1804	У. Волластон	Великобритания
Na Натрий	1807	Г. Дэви	Великобритания
K Калий	1807	Г. Дэви	Великобритания
B Бор	1808	Ж. Гей-Люссак, Л. Тенар	Франция
Ca Кальций	1808	Г. Дэви	Великобритания
Mg Магний	1808	Г. Дэви	Великобритания
I Иод	1811	Б. Куртуа	Франция
Cd Кадмий	1817	Ф. Штрмейер	Германия
Se Селен	1817	Й. Берцелиус	Швеция
Li Литий	1817	И. Арфведсон	Швеция
Si Кремний	1823	Й. Берцелиус	Швеция
Al Алюминий	1825	Х. Эрстед	Дания
Br Бром	1826	А. Балар	Франция
Th Торий	1828	Й. Берцелиус	Швеция
V Ванадий	1830	Н. Сефстрём	Швеция
La Лантан	1839	К. Мосандер	Швеция
Er Эрбий	1843	К. Мосандер	Швеция
Tb Тербий	1843	К. Мосандер	Швеция
Ru Рутений	1844	К. К. Клаус	Россия
Rb Рубидий	1861	Р. Бунзен, Г. Кирхгоф	Германия
Cs Цезий	1861	Р. Бунзен, Г. Кирхгоф	Германия
Tl Таллий	1861	У. Крукс, К.-О. Лами	Великобритания, Франция
In Индий	1863	Ф. Райх, Т. Рихтер	Германия

Таблица 2.1: Химические элементы, открытые в XIX веке до гипотезы Менделеева

В табл. 2.1 приведено время открытий химических элементов, открытых в XIX в. до гипотезы Менделеева, имена авторов открытий и научных концепций.

2.1 Периодические системы

2.1.1 Периодическая таблица Мейера

В середине XIX в. химики начали конструировать различные системы элементов.

В частности, в 1864 г. Л. Мейер представил систему, весьма сходную с таблицей Менделеева [31].

	4 werthig	3 werthig	2 werthig	1 werthig	1 werthig	2 werthig
	—	—	—	—	Li = 7,03	(Be = 9,3?)
Differenz =	—	—	—	—	16,02	(14,7)
	C = 12,0	N = 14,04	O = 16,00	Fl = 19,0	Na = 23,05	Mg = 24,0
Differenz =	16,5	16,96	16,07	16,46	16,08	16,0
	Si = 28,5	P = 31,0	S = 32,07	Cl = 35,46	K = 39,13	Ca = 40,0
Differenz =	$\frac{89,1}{2} = 44,55$	44,0	46,7	44,51	46,3	47,6
	—	As = 75,0	Se = 78,8	Br = 79,97	Rb = 85,4	Sr = 87,6
Differenz =	$\frac{89,1}{2} = 44,55$	45,6	49,5	46,8	47,6	49,5
	Sn = 117,6	Sb = 120,6	Te = 128,3	J = 126,8	Cs = 133,0	Ba = 137,1
Differenz =	89,4 = 2,44,7	87,4 = 2,43,7	—	—	(71 = 2,35,5)	—
	Pb = 207,0	Bi = 208,0	—	—	(Tl = 204?)	—

Рис. 2.2: Периодическая таблица Мейера 1864 [31]

На рис. 2.2 представлена периодическая таблица Мейера 1864 [31]. В таблице Мейера химические элементы организованы по столбцам, в соответствии с их химическими свойствами (валентности) и по строкам, с возрастанием атомных весов.

Мейер обнаружил закономерности в весах элементах. Например, разница между весами лития и натрия примерно равна 16. То же самое имеет место и для других пар элементов по строкам: C-Si, N-P, O-S, F-Cl.

Аналогичные закономерности обнаружены и между другими парами элементов во всех строках.

Фактически, здесь возрождается гипотеза Праута. Необходимо отметить, что в данных имеются «шероховатости». Например, в случае веса хлора. В таблицу 2.2 не включены элементы группы железа.

Также Мейер обозначил в своей таблице «пустые клетки» - еще неизвестные элементы. Он не пошел дальше констатации наличия системы в весах элементов.

В целом, система Мейера — важный, но предварительный шаг на пути к гипотезе о периодическом законе.

2.1.2 Периодическая таблица Ньюленда

В 1865 г. Д.А. Ньюлендс опубликовал новую таблицу элементов, назвав её *законом октав*, который формулировался следующим образом: «Номера аналогичных элементов, как правило, отличаются или на целое число семь, или на кратное семи; другими словами, члены одной и той же группы соотносятся друг с другом в том же отношении, как и крайние точки одной или больше октав в музыке».

No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.
H 1	F 8	Cl 15	Co & Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 50	
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Tl 53	
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 25	Sr 31	Cd 38	Ba & V 45	Pb 54	
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 24	Ce & La 33	U 40	Ta 46	Th 56	
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Hg 52	
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di & Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55	
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro & Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51	

Рис. 2.3: Периодическая таблица 1865 г. Ньюлендс [32]

На рис. 2.3 представлена таблица из [32], которая организована в восемь групп по семь элементов.

Так же, как и система Мейера §2.1.1, система Ньюленда содержит идеи периодичности, основанные на отношениях атомных весов.

2.1.3 Периодическая таблица Менделеева

Вслед за моделями Мейера и Ньюлендса, в 1869 г. Менделеев предложил первый вариант своей системы. Развёрнутое изложение системы было впервые дано в статье «Соотношение свойств с атомным весом элементов», которая была опубликована в Журнале Русского Химического Общества в 1869 г. [33]. В то же время система была анонсирована в виде таблицы на немецком языке [34] и стала достоянием научной общественности.

На Рис. 2.4 представлена аннотация в журнале *Journal für Praktische Chemie* [34].

Как видно из таблицы, в ней отсутствуют благородные газы, достаточно много пустых мест, представлено очень небольшое количество редкоземельных элементов и актиноидов.

Атомные веса даны в виде целых чисел для большинства элементов. При этом для ряда элементов, таких как бериллий, хлор, медь, цинк, селен, рубидий, стронций, атомные веса имеют значимые нецелочисленные части.

Отклонения от целочисленности настолько велики, что не могут быть результатами ошибок измерения, а указывают на ещё неизвестные свойства

6) Versuche eines Systems der Elemente nach ihren Atomgewichten und chemischen Functionen.

Von

D. Mendeleeff,

Professor an der Universität zu St. Petersburg.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180	
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182	
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186	
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4	
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198	
		Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199		
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200	
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112		
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?	
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118		
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?	
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?		
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127		
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204	
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207	
		? = 45	Ce = 92			
		?Er = 56	La = 94			
		?Yt = 60	Di = 95			
		?In = 75,6	Th = 118?			

Рис. 2.4: Периодическая таблица 1869 — аннотация [34].

«Система химических элементов согласно их атомным весам и химическим свойствам».

и эффекты.

Среди прочего, Д.И.Менделеев констатирует «Все сличения, сделанные мной ... приводят меня к тому заключению, что *величина атомного веса определяет природу элемента* ... ». Речь здесь идёт о химических свойствах.

На рис. 2.5 представлен график зависимости атомных весов химических элементов от порядкового номера современной таблицы Менделеева.

Из рис. 2.5 можно отметить, что значительная часть зависимости носит монотонный характер. Существенные нарушения монотонности имеются в области тогда еще малоизвестных с точки зрения валентности элементов, что и определило грубые ошибки.

На шкале абсцисс рис. 2.5 выделены порядковые номера элементов, входящих в группу благородных газов, а также ряда элементов с номерами (например, 21, 31, 32, ...), которые можно было ожидать по характеру зависимости веса от номера элемента.

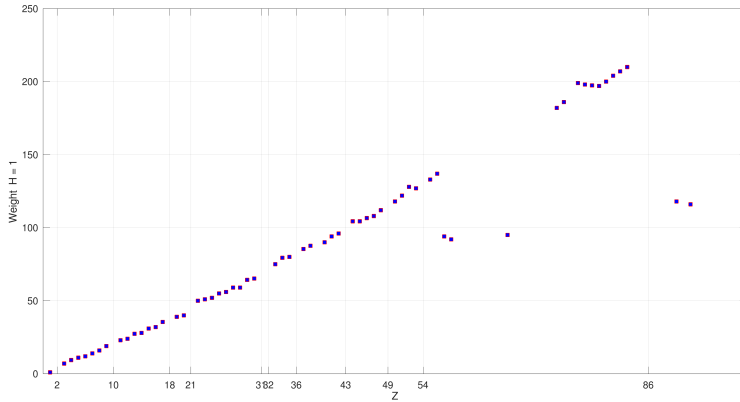


Рис. 2.5: Атомные веса химических элементов, использованные Менделеевым в 1869 г. [34]

2.2 Развитие периодической системы

Оригинальное название на момент публикации [34] было «Система химических элементов согласно их атомным весам и химическим свойствам». Это отражало ориентацию системы на химические свойства элементов, в первую очередь на окислительные и восстановительные (валентность в оксидах и гидридах).

Дальнейшее развитие периодической системы произошло в несколько этапов, на которых Мейер и Менделеев последовательно исправляли несоответствия в исходных таблицах: Мейер 1870 г. [35]; Менделеев — 1872 г. [36], 1889 г. [37], 1905 г. [38]. В целом эта работа заняла более 40 лет. Общая историческая канва этого сюжета достаточно подробно описана в статье [39].

Менделеев и Мейер разработали свои подходы к организации периодической таблицы, включая предсказание еще не открытых элементов. Между их взглядами выявляется тонкое, но важное различие: в то время как Мейер предпочел отвести ограниченную роль предсказанию, Менделеев проявил смелость, явно описав как предполагаемые химические свойства, так и ожидаемые атомные массы недостающих элементов, и даже зашел так далеко, что присвоил им предварительные названия. Некоторые из недостающих элементов (например, Ga, Sc и Ge) были открыты вскоре после этого, тогда как другие, такие как Tc (от греческого *technetos*, что означает «искусственный»)

и At (от греческого *astatos*, что означает «нестабильный»), были получены искусственно гораздо позже.

Элемент	Год	Кто открыл	Страна
Ga Галлий	1875	П. Лекок де Буабодран	Франция
Yb Иттербий	1878	Ж. Мариньяк	Швейцария
Tm Тулий	1879	П. Клеве	Швеция
Nm Гольмий	1879	П. Клеве	Швеция
Sc Скандий	1879	Л. Нильсон	Швеция
Sm Самарий	1879	П. Лекок де Буабодран	Франция
Pr Празеодим	1885	К. Ауэр фон Вельсбах	Австро-Венгрия
Nd Неодим	1885	К. Ауэр фон Вельсбах	Австро-Венгрия
F Фтор	1886	А. Муассан	Франция
Gd Гадолиний	1886	П. Лекок де Буабодран	Франция
Dy Диспрозий	1886	П. Лекок де Буабодран	Франция
Ge Германий	1886	К. Винклер	Германия
Ar Аргон	1894	У. Рамзай, Дж. Рэлей	Великобритания
He Гелий	1895	У. Рамзай, У. Крукс	Великобритания
Ar Неон	1898	У. Рамзай, М. Траверс	Великобритания
Xe Ксенон	1898	У. Рамзай, М. Траверс	Великобритания
Kr Криптон	1898	У. Рамзай, М. Траверс	Великобритания
Po Полоний	1898	П. Кюри, М. Склодовская-Кюри	Франция
Ra Радий	1898	П. Кюри, М. Склодовская-Кюри Г. Бемон	Франция
Rn Радон	1899	Р. Оуэнс, Э. Резерфорд	Великобритания
Ra Актиний	1899	А. Дебьерн	Франция

Таблица 2.2: Химические элементы, открытые в XIX веке после гипотезы Менделеева

В табл. 2.2 приведены химические элементы, открытые в XIX веке после гипотезы Менделеева. В их число входят предсказанные Менделеевым Ga, Sc и Ge, редкоземельные элементы и благородные газы. Последние 4 строчки табл. 2.2 соответствуют радиоактивным элементам.

В заключение приведём характеристику из книги Бродского [9] : «Теоретические и экспериментальные возможности физики XIX в. были еще недостаточными для разрешения задач о сложности атомов, но уже в конце его были открыты электроны, радиоактивность, законы строения спектров и другие явления, подготовившие создание современных представлений о строении молекул и атомов ...»

На современных представлений Н.Бор и другие создали в XX в. теорию электронных оболочек и воссоздали таблицу Менделеева.

«Однако историческое развитие этих успехов шло в обратном направлении: законы строения электронных оболочек и теория валентности были созданы на основе таблицы Менделеева.» [9]

В табл. 2.3 приведены данные по атомным весам, полученным к концу XIX в. — Гарвард 1870-1910 [40].

СИМВОЛ	Ат. вес.	СИМВОЛ	Ат. вес.
Al Aluminium	27.1	Molybdenium Mo	96.0
Antimony Sb	119.9	Neodinium	144.27
Argon A	39.9	Neon Ne	20.0
Arsenic As	74.96	Nickel Ni	58.68
Barium Ba	137.37	Niobium Nb	93.5
Beryllium Be	9.1	Nitrogen N	14.008
Bismuth Bi	208.0	Osmium Os	190.9
Boron B	11.0	Oxygen O	16.000
Bromine Br	79.916	Palladium Pd	106.7
Cadmium Cd	112.42	Phosphprus	31.03
Caesium Cs	132.81	Platinum Pt	195.0
Calcium Ca	40.086	Potassium K	39.095
Carbon C	12.00	Praseodidium Pr	140.6
Cerium Ce	140.25	Radium Ra	226.4
Chlorine Cl	35.457	Rhodium Rh	102.9
Chromium Cr	52.01	Rubidium Rb	85.45
Cobalt Co	58.97	Ruthenium	101.7
Columbium Cb = Nb	93.5	Samarium Sm	150.4
Copper	63.57	Scandium Sc	44.1
Dysprosium Dy	162.5	Selenium Se	79.6
Erbium Er	167.4	Silicon Si	28.3
Europium Eu	152.0	Silver Ag	107.88
Fluorite F	19.0	Sodium Na	22.995
Gadolinium Gd	157.3	Strontium Sr	87.621
Gallium Ga	69.9	Sulphur S	32.07
Germanium Ge	72.5	Tantalum Ta	181.0
Gluerinum Gl = Be	9.1	Tellurium Te	127.5
Gold Au	197.2	Terbium Tb	159.2
Helium He	4.0	Thallium Tl	204.0
Hydrogen H	1.008	Thorium Th	232.42
Indium In	114.8	Thullium Tu	168.5
Iodine I	126.93	Tin Sn	119.0
Iridium Ir	193.1	Titenium Ti	48.1
Iron	193.1	Tungsten W	184.0
Krypton Kr	83.0	Uranium U	238.4
Lanthanum La	139.0	Vanadium V	51.2
Lead Pb	207.09	Xenon Xe	130.7
Lithium Li	6.939	Ytterbium Yb	172.0
Lutecium LU	174.0	Yttrium Yt	89.0
Magnesium Mg	24.32	Zinc Zn	65.37
Manganese Mn	54.93	Zirconium Zr	90.6
Mercury Hg	200.0		

Таблица 2.3: Атомные веса XIX в. — Гарвард 1870-1910 [40]

2.3 Проблемы периодической системы

После создания первой редакции периодической системы и по мере её развития выявился ряд проблем. Их можно разделить на несколько групп.

2.3.1 Ошибочные данные

Ряд весов (уран, свинец и таллий) были известны с большими ошибками. Основная причина была в неверном определении валентности элементов, и, как следствие, неверной химической формуле, по которой определялся атомный вес.

В группе редких металлов (платиноиды) на момент создания таблицы был принят неверный порядок их следования.

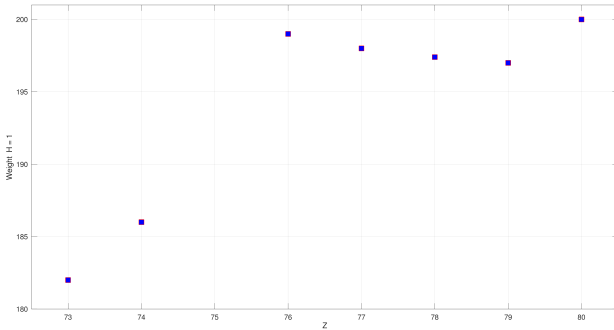


Рис. 2.6: Атомные веса платиноидов, использованные Менделеевым в 1869 г. [34]

Были и другие ошибки, нарушавшие монотонность графика рис. 2.5, например, теллур и йод.

2.3.2 Благородные газы

Ко времени публикации исходной версии периодической системы [34] не был известен ни один элемент группы, которой сейчас присвоен номер VIII.

На рис. 2.5 показаны пробелы в непрерывности атомных весов. Для части из них были возможны предсказания химических свойств по аналогии — см. §2.3.3, но не было аналогов для элементов с весами (2.1)

$$W_{NaN} = \{ [2 : 5], [20 : 22], [36 : 38], [81 : 84], [128 : 132] \} \quad (2.1)$$

Кроме «пустот» (2.1) в распределении весов элементов, были и другие, такие как (2.2)

$$W_{Now} = \{ 8, 10, 15, \dots \} \quad (2.2)$$

Гелий, неон, аргон, ксенон и криптон были открыты в самом конце XIX в. в короткий период с 1894 по 1898 гг. В 1904 г. Уильям Рамзай получил Нобелевскую премию по химии за открытие благородных газов с формулировкой «В знак признания открытия им в атмосфере различных инертных газов и определения их места в периодической системе» [41].

В представлении лауреата было сказано [42]:

«Было показано, что пять новых газов, или «благородных газов», как их часто называют, образуют естественное семейство элементов, которое, благодаря отсутствию электрической полярности, строго отличается от всех ранее известных элементов, заполняя пробел в периодической системе, существовавший до сих пор между сильно отрицательно заряженными галогенами и сильно положительно заряженными щелочными металлами.»

Весы открытых элементов оказались приблизительно равными (2.3)

$$W_{Noble} \approx \{ 4, 20, 40, 84, 131 \}. \quad (2.3)$$

Четыре из пяти открытых элементов (2.3) имеют веса, попадающие в интервалы (2.1), но аргон с весом 40 не попал в интервал [36:38]. См. §6.5.

2.3.3 Неоткрытые элементы

Ряд химических элементов, которые можно отнести к «обычным», не были известны. Под «обычными» понимаются элементы, не относящиеся к благородным газам, лантаноидам и актиноидам. Всего их шесть: скандий, германий, галлий, гафний, рений, технеций.

Три первых элемента были открыты вскоре после публикации [34]: галлий — в 1875 г., скандий — в 1879 г., германий — в 1886 г.

Гафний был открыт только в 1923 году. Гафний искали среди редкоземельных элементов, так как не было выяснено строение 6-го периода системы Д. И. Менделеева. В 1911 году французский химик Жорж Урбен объявил об открытии нового элемента, названного им кельтием. В действительности он получил смесь, состоящую из иттербия, лютеция и небольшого количества гафния. И только после того, как Нильс Бор на основании квантовомеханических расчётов показал, что последним редкоземельным элементом является элемент с номером 71, стало ясно, что гафний — аналог циркония.

Базируясь на выводах Бора, который предсказал его свойства и валентность, в 1923 году Дирк Костер и Дьёрдь де Хевеши систематически проанализировали рентгеноспектральным методом норвежские и гренландские цирконы. Совпадение линий рентгенограмм остатков после выщелачивания циркона кипящими растворами кислот с вычисленными по закону Мозли для

72-го элемента позволило исследователям объявить об открытии элемента, который они назвали гафнием в честь города, где было сделано открытие (лат. Hafnia — латинское название Копенгагена).

Еще позже, в 1927 г., Ида и Вальтер Ноддак открыли рений. Следы рения были обнаружены в минерале колумбит спектральным анализом. Относительно чистый рений удалось получить только в 1928 г. в норвежском молибдените.

2.3.4 Отсутствующие на Земле элементы

В течение долгого времени химические элементы с порядковыми номерами 43 и 61 не были обнаружены. Их не находили ни в масс-спектрах, ни в оптических измерениях.

Как показано в [2], моноизотопные элементы в ряде химических элементов не встречаются один за другим и всегда соседствуют с немоноизотопными элементами. Следует разобраться в деталях закономерности распределения моноизотопных элементов. Наиболее ярко эффект выражен для двух элементов: это технеций Tc и прометий Pm, все изотопы которых представлены на Земле только в следовых количествах. В связи с этим в таблице Менделеева не приводятся их массы.

Причина отсутствия на Земле этих элементов обусловлена «невыгодным» соседством с ближайшими элементами по таблице Менделеева. Энергетические состояния соседей с тем же самым массовым числом (*изобары*) получают более выигрышными по сравнению с самыми долгоживущими изотопами технеция и прометия.

Подробно схема энергетических состояний технеция и прометия и их соседей-изобар разобрана в [2].

2.3.5 Редкоземельные элементы

Расположение *редкоземельных элементов* в таблице Менделеева стало серьезным испытанием для валидности идеи периодичности химических свойств элементов от их атомных весов.

В главе 28 Accommodation of the Rare Earth in the Periodic Table справочника Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths [43] приведена история позиционирования редкоземельных элементов в таблице Менделеева.

Кратко проблема заключалась в невозможности выделить различие химических свойств для элементов этой группы. Поэтому долгое время было непонятно, являются ли все элементы-*лантаноиды* разными элементами или же одним элементом с разными атомными весами.

B. Periodisches System der Elemente (abgekürzte Form).

Reihe	Gruppe 0	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI	Gruppe VII	Gruppe VIII				
	—	—	—	—	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH	— Höchste Wasserstoffverbindungen				
	R	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄	Höchste Oxyde			
1		1 H											
2	He 4	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	Erste kleine Periode				
3	20 Ne	23 Na	24 Mg	27 Al	28 Si	31 P	32 S	35.5 Cl	Zweite kleine Periode				
4	A 40	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56	Co 59	Ni 59	Cu 68	
5		63 Cu	65 Zn	70 Ga	72 Ge	75 As	79 Se	80 Br	Erste große Periode				
6	Kr 82	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 90	Nb 94	Mo 96	—100	Ru 102	Rh 103	Pd 106	Ag 108	
7		108 Ag	112 Cd	114 In	119 Sn	120 Sb	128 Te	127 J	Zweite große Periode				
8	Xe 128	Cs 133	Ba 137	La 138	Ce etc. 140—178	Ta 182	W 184	—190	Os 191	Ir 193	Pt 195	Au 197	
9		197 Au	200 Hg	204 Tl	207 Pb	209 Bi	212—	214—	Dritte große Periode				
10	—218	—220	Rd 225?	—280	Th 233	—285	U 239						
									Vierte große Periode				

Рис. 2.7: Периодическая таблица Браунера 1882 г. [44]

В рамках своих исследований химии лантанидов Браунер в 1902 году предположил существование элемента, который должен был бы располагаться между неодимом и самарием в периодической таблице. Генри Мозли экспериментально подтвердил предсказание Браунера в 1914 году, определив разницу в зарядах их ядер. Недостающий элемент был в конечном итоге синтезирован в 1945 году и получил название прометий.

2.3.6 Графическое представление таблицы Менделеева

Закономерности химических свойств элементов в таблице Менделеева имеют сложный характер. Поэтому не существует наиболее «правильного» графического представления закономерностей в зависимости от порядкового номера элемента. Предложено много представлений, общее их число трёхзначное.

Среди этих моделей есть и весьма неожиданные. Например, на рис. 2.8 представлена модель Крукса. Она в трёхмерной форме представляет расположение элементов в зависимости от их веса и химических свойств. Незвестные элементы обозначены белым цветом.

Другим интересным представлением является спиральная модель Рид-

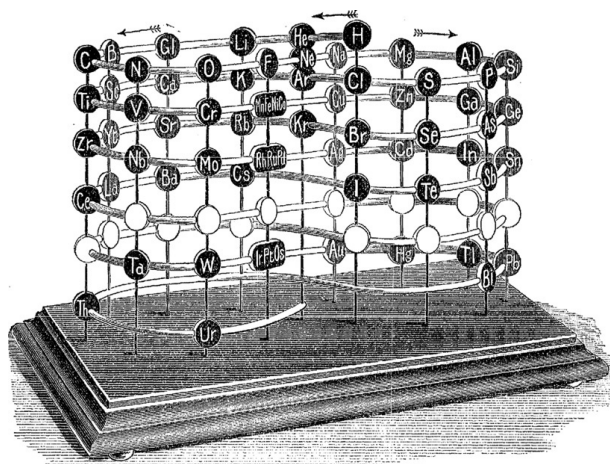


Рис. 2.8: Трёхмерная модель Крукса 1882 г. [56]

берга 1913 г. [49]. Ридберг искал (см. §3.3) закономерности в распределении весов атомных элементов. В частности, он ввёл дополнительные элементы, Небулиум и Корониум между водородом и гелием. Также у него присутствует элемент с номером 0, предшествующий водороду.

Наиболее современное изложение истории дано в книге E. Scerri «The Periodic Table. Its Story and Its Significance» [7], вышедшей в 2019 г.

Также следует отметить весьма развернутую диссертацию A. Robinson «Creating a Symbol of Science: The Development of a Standard Periodic Table of the Elements» 2018 г. [45].

С современной точки зрения, последовательное заполнение электронных оболочек с различными длинами периодов, определяющее химические свойства, не позволяет организовать плоскую двумерную таблицу «период-свойства (валентность)» в компактном виде.

2.3.7 Изотопная информация

В отличие от проблем, перечисленных в §2.3.2-§2.3.6, наличие у элементов групп изотопов носит принципиально другой характер.

Система Менделеева призвана передать организацию химических элементов согласно их химическим свойствам. В XX в. было установлено, что химические свойства атомов определяются конфигурацией *электронной оболочки*. При этом определяющую роль играют электроны самой внешней оболочки, или *валентные электроны*. По мере последовательного заполнения

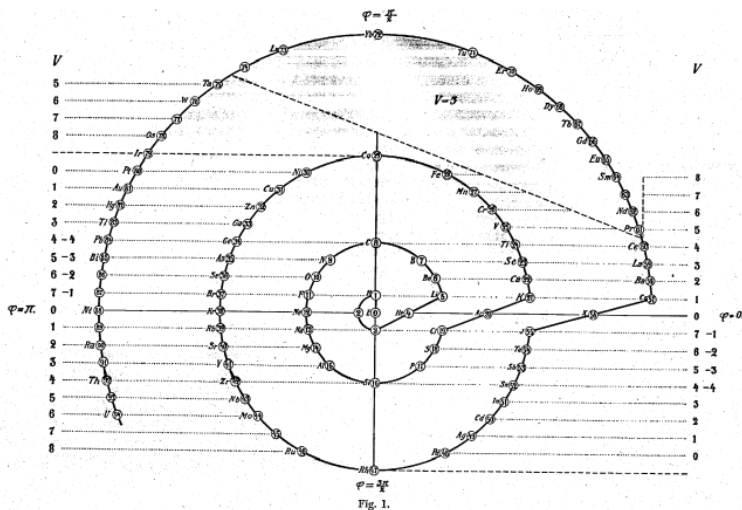


Рис. 2.9: Спиральная модель Ридберга 1913 г. [49]

этих оболочек, химические свойства элементов периодически изменяется, что и определяет организацию элементов в таблице Менделеева.

Множественность изотопов

Общее число электронов в атоме равно заряду ядра Z , то есть, числу протонов в нём. На ядерном уровне, протоны и нейтроны практически идентичны. Ядра могут преобразовываться различными способами [2]. При этом изменяются числа протонов Z и нейтронов N . Если при этом возникают комбинации с одинаковыми значениями Z , то есть собственно, *изотопы*, химические свойства атомов с такими ядрами идентичны, а атомные веса $A = Z + N$ различны.

Большинство химических элементов имеют более одного стабильного изотопа, так что многоизотопность — норма для химического элемента. Стабильность ядер зависит от числа протонов Z и нейтронов N сложным образом (см. §5.3). Считается, что протоны и нейтроны организуются в *ядерные оболочки*, у которых есть, подобно электронным оболочкам, правила заполнения. Заполненные ядерные оболочки являются энергетически самыми выгодными. Количества протонов и нейтронов в таком случае называют *магическими числами*.

Закономерности электронных и ядерных оболочек различны. Поэтому

отобразить ядерные свойства ядра атома в таблице Менделеева невозможно. Всё, что можно сделать — поместить все изотопы в одну клетку таблицы Менделеева и приписать химическому элементу средний *атомный вес*.

Распространённость изотопов на Земле

Средний атомный вес химического элемента не является просто определённой величиной. Теория ядерного нуклеосинтеза дала картину создания элементного состава Вселенной [46]. Эти знания позволяют сформировать представления о первичном составе Солнечной системы. Однако современное распределение изотопов на Земле в настоящее время другое. Причём оно определяется как геологической историей Земли, так и с появлением и эволюцией жизни на Земле.

Изменчивость происхождения различных категорий земной коры настолько велико, что современная версия таблицы Менделеева содержит для многих элементов не средние атомные веса, и их интервалы [47]. Причём приводимые интервалы являются не ошибками измерения, а действительной вариабельностью изотопного состава на Земле.

Сейчас ясно, что каждая планета имеет свою *изотопную подпись*, которая зависит и от изотопного состава протопланетного вещества, и от истории развития планеты.

Таким образом, таблица Менделеева на каждой планете своя, и в различные этапы жизни планеты разная, и имеет особенности для разных категорий веществ и элементов. В частности, на Земле нет значимых количеств технеция и прометия, но они имеются в некоторых классах звёзд [2].

Глава 3

Идеи изотопии в XIX в.

3.1 Бутлеров — неэлементарность атомов

3.1.1 О связи веса и энергии

В совсем короткой заметке 1881 г. [50], которая сделана для закрепления приоритета исследований возможной разницы весов различных видов фосфора, А. М. Бутлеров пишет: «С одной стороны, опыты Стаса достаточно точно ручаются за то, что далеко не все атомные веса выражаются целыми числами, а с другой — *приближение величины большинства атомных весов к целым числам таково, что едва ли возможно считать его случайным.* Нельзя ли предположить, что атомные веса, при некоторых условиях, могли бы действительно оказаться целыми числами (по отношению к $H = 1$), т.е. что *атомные веса представляют собой величины, способные при некоторых условиях, изменяться в некоторых пределах?* Такое допущение не вполне невозможно, так как «атомное» количество есть в сущности носитель определенного запаса химической энергии, а величина этого запаса должна определяться не только массой, но и скоростью. Если последняя будет меняться, то будет изменяться и масса, между тем как химическое значение останется без изменения. Во всяком случае, допущение абсолютного постоянства атомного веса есть допущение априорическое, а не основанное на строгом опыте ...»

В заметке 1882 г. [51] А. М. Бутлеров обсуждает результаты П. Шютценберга [52]. Последний получил при анализе некоторых углеводов, при которых вычисляются процентные количества углерода и водорода, составляющие в сумме более 100%.

В настоящее время этот факт можно объяснить различным изотопным

составом исходных веществ или различным фракционированием изотопов при получении конечных веществ в разных экспериментах.

Не имея, разумеется, такой информации, Бутлеров анализирует различные возможности и показывает, что отклонение в атомном весе углерода на небольшую величину (менее 1.7%) даёт изменение веса навески примерно на 1%.

В обсуждении он, в частности, пишет:

«... я ставлю вопрос: не будет ли гипотеза Проута при некоторых условиях вполне истинной? Поставить такой вопрос значит *решиться отрицать абсолютное постоянство атомных весов*, и я думаю, действительно, что нет причины принимать такое постоянство. *Атомный вес будет для химика, главным образом, не чем другим, как выражением того весового количества материи*, которое является носителем известного количества химической энергии... Но мы хорошо знаем, что при других видах энергии её количество определяется совсем не одной массой вещества: масса может оставаться без изменения, а количество энергии тем не менее меняется, например, вследствие изменения скорости. Почему же не существовать подобным изменениям и для энергии химической, хотя бы в известных пределах».

3.1.2 О сложном характере элементов

В популярном очерке «Основные понятия химии» [53] Бутлеров рассмотрел ряд актуальных вопросов химической науки. Среди них — обсуждение атомистической теории, атомных весов, возможной неэлементарности атомов.

«В области догадок — перевес на стороне того, что *большинство наших нынешних элементов сложны*. Трудно думать, чтобы для разнообразных веществ в природе нужно было так много элементов, когда везде и всюду мы видим — и видим тем яснее, чем глубже проникают наши знания, — что бесконечное разнообразие явлений сводится к малому числу причин. Притом мы знаем фактически, что из сравнительно малого числа элементов может возникать почти бесконечное разнообразие химически сложных тел. Далее между различными элементами мы находим некоторые взаимные отношения, напоминающие то, что наблюдается над сложными химическими веществами. Все это делает предположение о сложности наших нынешних элементов далеко не невероятными, и алхимики, стремясь превращать одни металлы в другие, быть может, преследовали цели не столь химерические, как это часто думают. Винить их можно не в том, что они стремились достичь недостижимого, а скорее в том, что их целью было не знание, не истина, а лишь достижение материального богатства, — но право на такое обвинение лишь за теми, для которых самих знание — цель, а не средство».

По поводу атомистической теории Бутлеров писал: «В начале этого очер-

ка было сказано, что *элементами зовутся вещества, которые до сих пор не удалось разложить*, но химическая сложность некоторых из них (хотя и сложность особого порядка) не невероятна. Это значит, что так называемые ныне «атомы» некоторых элементов, в сущности, быть может, способны подвергаться химическому делению, то-есть они не неделимы по своей природе, а неделимы только доступными нам ныне средствами и сохраняются лишь в тех химических процессах, которые известны теперь, но могут быть разделены, в новых процессах, которые будут открыты впоследствии. Такое строгое отношение к понятию об атоме вполне отвечает духу точной науки, действительному значению научных теорий».

3.2 Крукс — мета-элементы

В своей вступительной президентской речи перед Химической секцией Британской ассоциации в Бирмингеме, Англия, в 1886 году сэр Уильям Крукс выбрал тему природы и вероятного, или, по крайней мере, возможного, происхождения «так называемых» элементов. В этой лекции Крукс сделал следующие примечательные заявления:

"Поэтому я полагаю, что когда мы говорим, что атомный вес, например, кальция равен 40, мы на самом деле выражаем тот факт, что, хотя большинство атомов кальция имеют фактический атомный вес 40, немало и таких, которые представлены 39 или 41, меньшее число — 38 и 42, и так далее. Здесь нам вспоминаются «старые изношенные частицы» Ньютона. Не возможно ли, или даже нереально ли, что эти более тяжелые и более легкие атомы могли в некоторых случаях быть впоследствии отсортированы в процессе, напоминающем химическое фракционирование? Эта сортировка могла происходить частично во время конденсации атомной материи из первоначального состояния интенсивного воспламенения, а также могла частично осуществляться в геологические эпохи в результате последовательных растворов и осадений различных земных масс. Это может показаться смелым предположением, но я не думаю, что химия способна проверить его осуществимость." [54]

Перевод на русский язык [55]

3.2.1 О числе химических элементов

«Если мы примем ходячее мнение, что элементы (считать ли их самосущими, или сотворёнными) абсолютно и искони различны между собой, что они были, такими же как и ныне, в состав того первобытного "огненного тумана который предшествовал происхождению звезд и их спутников-планет, то отсюда мы научимся немногому, или ровно ничему. Мы смотрим на число элементов, на их отличительные свойства, и спрашиваем себя: случайны, или

чем-нибудь обусловлены все эти обстоятельства? Другими словами, могло ли быть только 7, или 700, или 7000 абсолютно различных элементов, вместо таких 70-ти (круглым счетом), какие мы обыкновенно признаём теперь? Цифра элементов не оправдывается для нашего разума никакими априорными или внешними соображениями. Могли бы их свойства заметно разниться от тех, какие мы в действительности наблюдаем? Образовались они путем "случайного сцепления или же составляют определённое целое, где каждый член имеет особую роль и не может быть устранён, не оставляя заметного пробела?» [55]

3.2.2 О происхождении химических элементов

«... атомы носят отпечаток сфабрикованных предметов. Всмотримся поближе в это воззрение. Предмет сфабрикованный, понятно, предполагает существование фабриканта. Но предполагает и ещё нечто: предполагает непременно — сырой материал, и вероятно, хотя и не наверное, — существование побочных продуктов, отбросов, остатков. Что такое и где здесь этот сырой материал? Можем ли мы открыть какую-нибудь форму материи, которая относилась бы так к химическим элементам, как сырой материал к выделанному продукту, как например, каменно-угольный деготь к алиазарину? Или можем ли указать на такие элементарные тела, которые бы напоминали бы брак или отброс? Или же все элементы равноправны, как обыкновенно думают? На все эти вопросы ещё нет прямого ответа.»

3.2.3 Мета-элементы

В ряде своих публикаций [56] Крукс обсуждал детали работы по разделению редких земель. При изучении спектров иттрия он обнаружил, несколько компонентов, сходных по химическим свойствам, но имеющих разные спектры фосфоресценции.

По мнению Крукса, причина состоит в том, что элемент имеет различные атомы с различными спектрами. Эти атомы, возможно, отличаются по весу. Он назвал такие компоненты *мета-элементами* и высказал предположение, что такие свойства могут иметь все элементы.

Крукс предложил пересмотреть понятие *химический элемент* и заменить его понятием *элементарная группа*. При этом элементарные группы должны занять место старых элементов в периодической системе. Тем самым Крукс связал представление о компонентах атомов химического элемента с его положением в таблице Менделеева. Эта идея очень близка к идее изотопии.

3.3 Ридберг — поиск закономерностей атомных весов

Рассуждения Бутлерова и Крукса о сложном составе атомов носили скорее методологический, философский характер.

В отличие от них, И.Ридберг в течение многих десятков лет искал различные математические закономерности в распределении весов атомных элементов, а также — спектральных линий излучения атомов (см. §4.3).

3.3.1 Приближённая целочисленность атомных весов

И. Ридберг впервые обратил внимание на то, что истолкование периодического изменения свойств элементов как функции их атомных весов сталкивается с серьёзными трудностями, поскольку сами атомные веса не могут рассматриваться в качестве независимой переменной.

В частности, Ридберг в 1886 г. [57] опубликовал работу, в которой содержался анализ отклонений атомных масс от набора зависимостей $4n$, $4n + 1$, $4n + 2$, $4n + 3$.

Группа	Количество	Элементы
$4n$	10	C, O, Mg, Si, S, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe
$4n + 1$	2	H, Be
$4n + 2$	1	N
$4n + 3$	10	Li, B, F, Na, Al, P, Cl, K, V, Mn

Таблица 3.1: Принадлежность элементов к группам, по [6].

Многочисленные попытки различных авторов пояснить эти факты в то время не могли иметь успеха из-за отсутствия необходимой информации о строении атома и ядра. Вместе с тем, установления закономерности формирования веса в основном из комбинаций единиц и четвёрок была подмечена верно, и с открытием протона и гелия в будущем подтвердилась.

Из предсказаний Ридберга следует отметить предположение о существовании элементов с атомными весами

$$A = 4, 20, 36, 72, 80.$$

Элементы с такими весами позднее были открыты: He, Ne, Ar, Ge, Kr. Точнее говоря, были открыты изотопы этих элементов с такими атомными весами.

3.3.2 Порядковые номера элементов и заряды элементов в периодической системе

Идея необходимости и содержательного смысла нумерации элементов в периодической системе возникла не сразу. По мере попыток предсказания и открытия новых элементов, а также уточнения весов уже известных элементов, такая потребность стала востребованной.

На основе представлений о группах элементов, приведённых в Табл. 3.1, Ридберг предложил систему «порядковых чисел» (1906 г.) или «ординалов» (1913 г.), в которой каждому элементу соответствовал свой номер, который выводился из членства в одной из групп. Однако такая система нумерации, построенная из чисто математических соображений, не могла быть содержательно развита без опоры на физические представления. При этом надо отметить, что определённые основания для успеха у исследователей были. Именно, из чисто математической обработки спектров излучения элементов были получены формулы Балмера (1885 г.) и Ридберга (1890 г.), которые позволили описать все имеющиеся спектры, без знания структуры атома.

Физическое содержание порядкового номера как величины электрического заряда было раскрыто по мере получения информации о физических аспектах строения атома элемента и его ядра.

3.3.3 Идеи неаддитивности атомных масс

Аддитивность — свойство математических или физических величин, состоящее в том, что значение величины, соответствующее целому объекту, равно сумме значений величин, соответствующих его частям. Под неаддитивностью понимают нарушение этого правила.

В физике наиболее важным проявлением неаддитивности является неаддитивность массы компонент сложных систем: молекул, атомов, элементарных частиц. Это нашло отражение в терминах системы.

Для системы, состоящей из бесконечно удалённых покоящихся частиц, энергию связи принято считать равной нулю, то есть при образовании связанного состояния энергия выделяется. Энергия связи будет равна минимальной работе, которую необходимо затратить, чтобы разложить систему на составляющие её частицы. Она характеризует стабильность системы: чем выше энергия связи, тем система стабильнее. В атомной и молекулярной физике оперируют с энергией ионизации и химической связи.

В ядерной физике энергия связи определяется в основном сильным взаимодействием нуклонов и имеет специальное название *дефект массы*. Для атомных ядер понятие дефекта массы тесно связано с понятием *упаковочного коэффициента* (упаковочного множителя) или удельной энергии связи, т.е. дефекта массы или энергии связи, приходящихся на один нуклон.

Учёные рассуждали о неаддитивности атомных весов с середины XIX века. Впервые первую оценку упаковочного коэффициента дал Ридберг в 1897 г. В этой работе он также предложил выражать атомный вес элементов как

$$M = N + D, \quad (3.1)$$

где N — целое число, D — малая периодическая функция.

Эти идеи получили развитие на основе знаний о существовании атомных ядер и накопленного экспериментального материала позже, в XX веке.

3.3.4 Резюме Паули

В 1954 г. была проведена конференция Rydberg Centennial Conference on Atomic Spectroscopy. Среди прочих, на ней был доклад В.Паули «Rydberg and the periodic system of the elements.» [59]

«Открытие Менделеевым периодической таблицы элементов дало новую отправную точку для всех соответствующих работ, и все же оно редко использовалось. Чтобы хотя бы дать толчок таким исследованиям, в более раннем трактате (Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handlingar, 10, no. 2) я попытался с несколько большей точностью определить периодическую зависимость между удельной плотностью и атомными массами элементов. Там я обнаружил, что эта зависимость может быть приблизительно представлена рядом синусов с изменяющимися коэффициентами. Из этого я также сделал вывод, что периодичность многих физических констант должна зависеть от того, является ли эффективная сила между двумя атомами одного или разных элементов периодической функцией атомной массы. Далее, можно прийти к весьма вероятному предположению, что когезия, адгезия и химическое средство Эти колебания в основном обусловлены периодическими движениями атомов. Поэтому наиболее целесообразно исследовать периодические движения в целом, и поскольку химические элементы основаны на движениях такого рода, мы обращаемся к области спектрального анализа. Хотя мы не можем знать, являются ли эти периодические движения теми же самыми, которые мы изначально искали, исследование этих колебаний, безусловно, даст нам ценные сведения о природе атомов и приблизит нас к нашей цели больше, чем исследование любого другого физического свойства.»

Комментарий Паули:

«Я думаю, с одной стороны, нужно признать, что рассуждения Ридберга иногда были довольно смелыми, эмпирическими, с другой стороны, они всегда контролировались его изучением исследований материала. В статье 1897 года он выразительно заявил (Глава XI): «В периодической системе порядковые номера элементов для вместо этого было с другой стороны, что атомный вес следует использовать в качестве независимых переменных». Его аргумент

заклучался в том, что атомные номера просто проходят через все целые числа.

В то время не было уделено достаточного внимания утверждению Ридберга, и только позже массовое число исследовали работы Юлиуса Томсона и других исследователей периодической системы элементов.

В этой же статье Ридберг находит интересное простое правило для связи между M и атомным номером Z . Сегодня мы должны добавить, что это правило касается массы наиболее часто встречающегося изотопа с этим значением Z . Правило такое:

$$\begin{array}{ll} \text{если } Z \text{ нечётно} & M = 2Z + 1 \\ \text{если } Z \text{ чётно} & M = 2Z \end{array}$$

Ридберг знал, что азот ($Z = 7, M = 14$) является исключением, но верно и то, что это правило действует примерно до Са. Ридберг настолько доверял этому правилу, что он всегда допускал наличие «дыр» и сдвигал атомные номера вверх, пока правило не срабатывало. И у него была общая тенденция предполагать слишком много «дыр» в периодической системе и слишком высокие значения атомных номеров.»

Дальнейший прогресс в упорядочении периодической системы был достигнут Ридбергом в работе «Электрон, первый основной материал» 1906 года. Здесь он впервые сказал, что 3 числа 2, 8, 18 обозначают периоды в системе элементов представлены числами $2, 12, 2, 22, 2, 32$ $2 \cdot 1^2, 2 \cdot 2^2, 2 \cdot 3^2$. Оставалась некоторая неопределенность относительно числа редкоземельных элементов, которое Ридберг принял равным 36 вместо 32. Его атомные номера были все еще слишком высокими, но не такими высокими, как в его более ранних работах.

В большой работе «Исследования системы основных материалов» 1913 года он идет еще дальше. После цитирования более ранних формул $2 = 2 \cdot 1^2$, $8 = 2 \cdot 2^2$ и $18 = 2 \cdot 3^2$, он продолжает [58]: «продолжением будет $32 = 2 \cdot 4^2$, $50 = 2 \cdot 5^2$ и т. д.». Это знаменитая формула $2p^2$ (p — целое число), которую Зоммерфельд назвал «каббалистической» в своей книге «Атомная структура и спектральные линии» и которая произвела на меня большое впечатление как на студента.

Между работой Ридберга 1913 года и общепринятой сегодня интерпретацией существует важное различие. Он назвал числа $2p^2$, определяющие расстояние между двумя благородными газами, «половинной группой», а её двойную группу $4 \cdot 1^2, 4 \cdot 2^2, \dots, 4p^2$ — «целой группой». К такой интерпретации его подтолкнуло то, что периоды 8 и 18 встречаются в системе дважды. И он был убеждён, что то же самое справедливо и для первой группы, соответствующей $p=1$, которая, по его мнению, состоит из четырёх, а не из двух элементов. Значение 4 для атомного номера, как ему казалось, подтверждалось спектральными линиями в туманностях и короне, которые он приписывал двум гипотетическим элементам, которые он назвал *небулий* и

коронным.

Все это можно увидеть на рисунке 2.9, взятом из работы Ридберга 1913 года, где показано его представление периодической системы в виде спирали. «Половина» и «целая» группа соответствуют здесь последовательности 180° и 360° соответственно. Все отверстия в системе теперь полностью верны, так что атомные номера Ридберга отличаются от истинных только на постоянную разницу в два, из-за упомянутого им предположения о двух элементах, небулии и коронии, — между H и He. Теперь мы знаем, что рассматриваемые линии обусловлены ионизированными атомами известных элементов, линии небулия — ионизированным кислородом и азотом, линии короны — очень сильно ионизированным железом.»

3.4 Заключение

Идеи учёных XIX в. относительно возможной неэлементарности атомов являются примером глубокого проникновения в принципы устройства природы. Представления Бутлерова о построении одноподобных объектов (в данном случае — атомов) из простейших компонент естественно и очень продуктивно в плане предсказания ещё не известных комбинаций.

Мета-элементы Крукса являются предшественниками изотопного описания групп элементов с одинаковыми химическими свойствами.

Ридберг искал уже количественные закономерности. Его исследования относительно атомных весов элементов и структуры атомов, хотя и не могли в XIX в. дать ясного понимания наблюдаемых закономерностей, послужили хорошей базой для открытий XX в. Некоторые из его предположений, выведенных из анализа данных, нашли своё подтверждение в квантовой теории атома.

Как и в ряде других прозрений, идеи, представленные в этой главе, далеко не сразу были проверены экспериментально и вошли в общий контекст науки. Но в настоящее время мы можем оценить их в полной мере.

Глава 4

Развитие научной базы для атомарной теории

Открытия XIX-го, а затем и XX-го, веков были бы невозможны без развития экспериментальной техники и соответствующей научной методологии.

Мы выделим из всех достижений конца XIX в. электролиз §4.1, атомную спектроскопию §4.2 и методы, связанные с вакуумной электроникой и рентгеновским излучением §4.4.

В некоторых случаях для того, чтобы показать логическую связь с последующими исследованиями, приходится зашагивать за границы XIX в. Прогресс в научном осознании природы идёт неравномерно, и некоторые этапы развития науки, которые издавна выглядят последовательными шагами, разделяют годы, а порой и десятки лет.

4.1 Электролиз

Ряд химических элементов удалось выделить в чистом виде физическим способом.

«*Электролиз* (греч. *lysis* — расторжение) — разложение химических соединений при прохождении через них электрического тока. Электролиз может происходить только в растворе электролита или в расплавленном электролите, т. е. тогда, когда молекулы электролита подверглись диссоциации, распаденю на заряжённые частицы — *ионы*» [60].

4.1.1 Исторические вехи электролиза

Приведём исторические вехи электролиза.

1785 – Электростатический генератор Мартинуса ван Марума был использован для восстановления олова, цинка и сурьмы из их солей методом электролиза.

1789 – Адриан Паэтс ван Троствейк и Ян Рудольф Дейман провели первые эксперименты по электролизу воды с использованием электростатического генератора, получив небольшие количества водорода и кислорода.

1800 – Уильям Николсон и Энтони Карлайл (а также Иоганн Риттер) продемонстрировали первый устойчивый электролиз воды в водород и кислород с использованием вольтова столба.

1808 – Калий (1807), натрий (1807), барий, кальций и магний были открыты Хамфри Дэви методом электролиза.

1821 – Литий был открыт английским химиком Уильямом Томасом Бранде, который получил его путем электролиза оксида лития.

1841 – Роберт Бунзен усовершенствовал *электролитическую ячейку* – батарею Гроува для электролиза за счет замены дорогостоящего платинового катода на углерод [64]. Это устройство назвали *ячейкой Бунзена*.

1886 – Фтор был открыт Анри Муассаном с помощью электролиза. Фтор – последний из группы *галогенов*, выделенный в чистом виде. Хотя соединения фтора были к тому времени известны десятки лет, выделить его не удавалось. Муассан использовал 90 ячеек Бунзена и выяснил, что для электролиза необходим раствор гидрофторида калия (KHF_2) в жидком фтористом водороде (HF). Такая смесь нужна потому, что фтористый водород сам по себе не проводит электрический ток.

4.1.2 Открытие элементов с помощью электролиза

В табл. 4.1 приведены химические элементы, открытые с помощью электролиза. В их число входит ряд щелочных и щелочноземельных элементов и фтор.

Date	First author	Ref.	Method	Элемент
1807	Дэви	[61]	Электролиз	калий
1807	Дэви	[61]	Электролиз	натрий
1808	Дэви	[61]	Электролиз	барий
1808	Дэви	[61]	Электролиз	кальций
1809	Дэви	[62]	Электролиз	магний
1821	У.Т. Бранде	[63]	Электролиз	литий
1886	А. Муассан	[65]	Электролиз	фтор

Таблица 4.1: Элементы, открытые с помощью электролиза

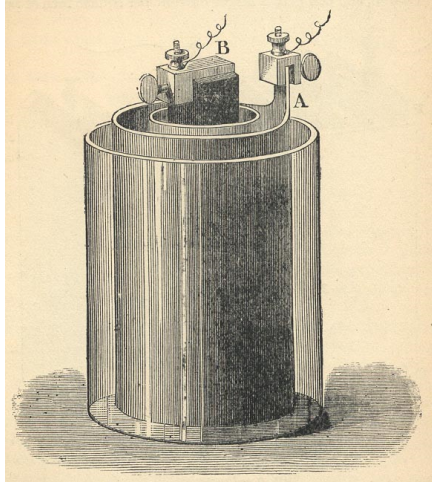


Рис. 4.1: Ячейка Бунзена

В 1906 г. А. Муассан получил Нобелевскую премию за открытие фтора [66].

4.1.3 Атомизм и электролиз

В 1834 г. Майкл Фарадей опубликовал свои два *закона электролиза*, дал им математическое объяснение и ввел такие термины, как электрод, электролит, анод, катод, анион и катион.

Второй закон Фарадея записывается в следующем виде:

$$m = \frac{MI\Delta t}{nF}, \quad (4.1)$$

где

M — молярная масса данного вещества, образовавшегося в результате электролиза, г/моль;

I — сила тока, пропущенного через вещество или смесь веществ (раствор, расплав), А;

Δt — время, в течение которого проводился электролиз, с;

F — *постоянная Фарадея*, Кл/моль;

n — число участвующих в процессе носителей заряда (электронов, ионов).

Постоянная Фарадея F , входящая в выражение второго закона Фарадея, равна

$$F = e \cdot N_A, \quad (4.2)$$

где e — элементарный электрический заряд (см. §4.4.3), N_A — *постоянная Авогадро* — физическая величина, численно равная количеству специфицированных структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов или любых других частиц) в 1 моль вещества.

Измерение постоянной Авогадро оказалось трудной задачей. Сам Авогадро (1811 г.) не сделал численных оценок, указав только на большую величину постоянной.

В 1865 году Й. Лошмидт получил, что для воздуха количество молекул на единицу объёма составляет $1.8 \cdot 10^{18}$ / см³, что примерно в 15 раз меньше истинного значения.

В 1908 году Перрен даёт приемлемую оценку $N_A = 6.8 \cdot 10^{23}$, вычисленную из параметров броуновского движения. В 1926 году он был удостоен Нобелевской премии по физике, главным образом за эту работу [68].

4.2 Спектроскопия

Спектральный анализ — совокупность методов качественного и количественного определения состава объекта, основанная на изучении спектров взаимодействия материи с излучением, включая спектры электромагнитного излучения, акустических волн, распределения по массам и энергиям элементарных частиц и др.

В зависимости от целей анализа и типов спектров выделяют несколько методов спектрального анализа. *Атомный и молекулярный спектральные анализы* атомный и молекулярный спектральные анализы позволяют определять элементарный и молекулярный состав вещества, соответственно, в эмиссионном и абсорбционном методах состав определяется по спектрам испускания и поглощения.

Масс-спектрометрический анализ осуществляется по спектрам масс атомарных или молекулярных ионов и позволяет определять изотопный состав объекта.

Некоторые применения спектроскопии рассмотрены в публикации [69], из которой будет использован ряд иллюстраций.

Взгляд человечества с незапамятных времён обращён к небу. Излучение звезды нашей планетной системы интриговало воображение и побуждало любознательных людей. Начиная с Древнего мира видимое движение Солнца использовалось в качестве основы календарей [70]. В античности изучали оптические свойства прозрачных тел. [71]

Начиная с нового времени излучение Солнца начало давать научную информацию. На рис. 4.2 схематично изображена картина прохождения излучения Солнца, проходящего через фотосферу Солнца и атмосферу Земли.

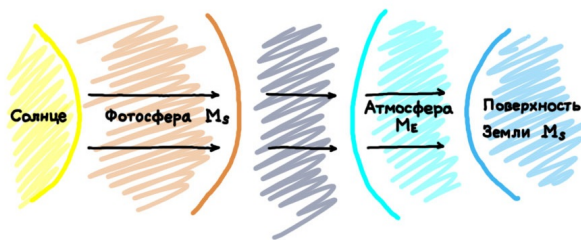


Рис. 4.2: Спектр Солнца, наблюдаемый через атмосферу Земли [69]

4.2.1 Выход за рамки видимой области спектра — Гершель и Риттер

В 1800 г. У. Гершель опубликовал серию статей, в которой привёл свидетельства обнаружения невидимой области спектра Солнца и исследовал её некоторые характеристики.

В статье «Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the Sun» [72], Гершель наблюдал нагрев в области за красным цветом.

На рис. 4.3 изображена установка Гершеля.

A B. Плоскость крепления термометров;

1, 2, 3 — Термометры;

C D . Призма на входном окне;

E. Область разложения солнечного света в спектр.

Фиолетовая часть спектра — ближайшая к окну, красная область заканчивается недалеко от плоскости крепления термометров.

В статье [72] приводятся результаты измерений, свидетельствующие о выделении тепла в области расположения термометров.

Таким образом были обнаружены *инфракрасные лучи*, *IR* — *Infra Red*. Эти измерения дали начало изучению теплового излучения.

В последней из статей «Experiments on the Solar, and on the Terrestrial Rays that Occasion Heat; With a Comparative View of the Laws to Which Light and Heat, or Rather the Rays Which Occasion Them, are Subject, in Order to Determine Whether they are the Same, or Different» [73], Гершель привёл первый график спектрального распределения мощности излучения Солнца в видимой и инфракрасной областях — см. рис. 4.4.

На рис. 4.4 кривая «ASQA» изображает спектр нагрева, а «GRQG» — спектр освещенности. Он назвал эти кривые «спектром освещения» и «спектром тепла». По вертикальной оси Гершель отложил измеренную температуру и воспринимаемую яркость. Он приравнял максимумы этих кривых. Для горизонтальной оси он использовал расстояние относительно того, где

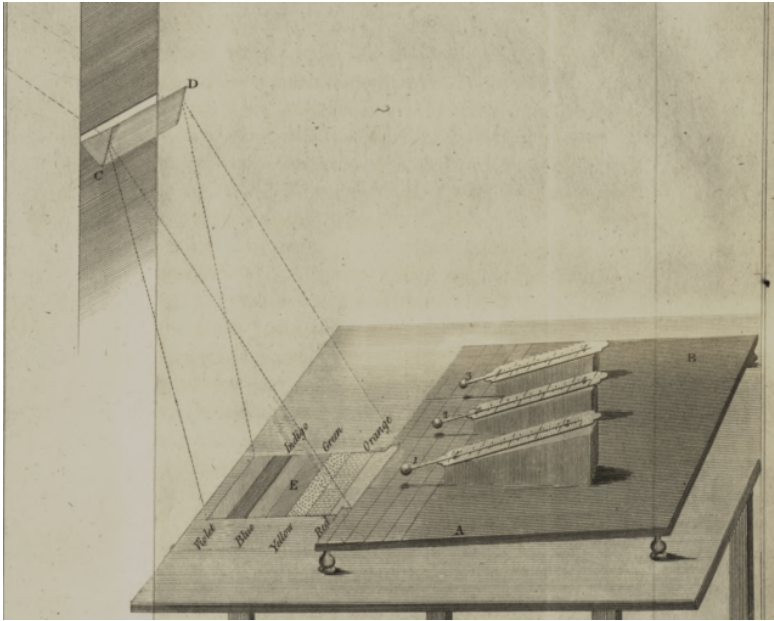


Рис. 4.3: Установка Гершеля, [72]

находились видимые цвета.

Важнейшим результатом исследования [73] является качественное представление поглощенной энергии от длины волны излучения Солнца.

Что касается количественных результатов, подробный разбор данных Гершеля приводится в статье [74] «Herschel and the Puzzle of Infrared.» Для точных оценок Необходимо учесть неизвестные в начале XIX в. эффекты. Имеется в виду различное поглощение атмосферой квантов с разной длиной волны и особенности восприятия света человеческим глазом. При учёте этих эффектов, по данным [73] получаются кривые, хорошо согласующиеся с современными представлениями.

Эта ветвь исследований привела к открытию законов теплового излучения, созданию спектрального анализа, изучению излучения атомов. В конечном счете, через сто лет была разработана теория квантов излучения и положено начала квантовой механике.

Опыты Гершеля были продолжены Риттером.

В 1801 г. в установке, подобной рис. 4.3, он обнаружил засвечивание пластинки в стороне, противоположной инфракрасной области [75].

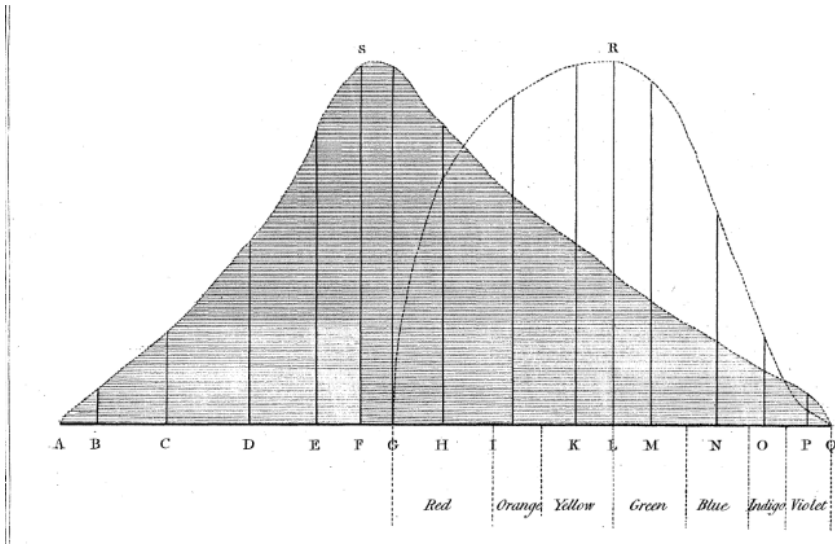


Рис. 4.4: Спектры Гершеля [73]

Риттер искал противоположное (охлаждающее) излучение на другом конце видимого спектра. Он не обнаружил именно того, что ожидал, но после ряда попыток заметил, что хлорид серебра быстрее превращается из белого в чёрный, когда его помещают в тёмную область солнечного спектра, близко к его фиолетовому концу. Обнаруженные им «химические лучи» впоследствии были названы ультрафиолетовым излучением. Таким образом были обнаружены *ультрафиолетовые лучи, UV — Ultra Violet*.

4.2.2 Спектр неба на Земле — линии поглощения Фраунгофера

И. Ньютон первый наблюдал разложение спектра Солнца с помощью призмы, тем самым положив начало спектроскопии. Книга «Opticks: or, A Treatise of the Reflexions, Refractions, Inflexions and Colours of Light» 1704 г. [76] (русский перевод фрагментов «Новая теория света и цветов», «Одна гипотеза, объясняющая свойства света, изложенные в нескольких моих статьях» [77]) включала работы, начатые еще в 1660-х годах.

Начиная с XIX века, появилась возможность изучения излучения, падающего на поверхность Земли, с фиксацией результатов. На основе результатов Ньютона [76] Волластон развил методику изучения различных материалы

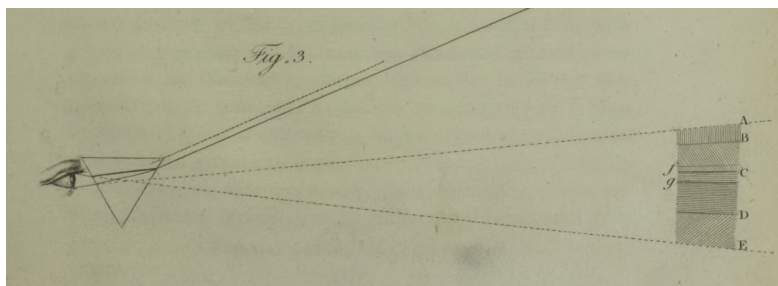


Рис. 4.5: Прибор Волластона [78]

для призм, см. « A method of examining refractive and dispersive powers, by prismatic reflection » [78]. Наблюдение велось глазом через призму — см. рис. 4.5. Волластон впервые наблюдал линии поглощения Солнца.

Фраунгофер в статье «Определение преломляющей и цветодисперсионной способности различных типов стекла в контексте усовершенствования ахроматических телескопов» [79] описал прибор с совершенно нового уровня — см. рис. 4.6.

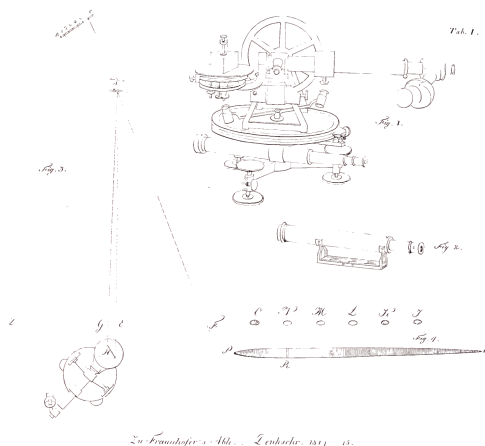


Рис. 4.6: Аппаратура Фраунгофера [79]

Он подробно исследовал линии поглощения, видимые на фоне непрерывного спектра звёзд — рисунок 4.7.

Фраунгофер установил стабильность положения линий, составил их таблицу (всего он насчитал 754 линии, для 350 измерил положение и нанёс на рисунок солнечного спектра), присвоил каждой буквенно-цифровой код. Не менее важным стало его заключение, что линии не связаны ни с оптическим материалом, ни с земной атмосферой, но являются природной характеристикой солнечного света. Аналогичные линии он обнаружил у искусственных источников света, а также в спектрах Венеры и Сириуса.

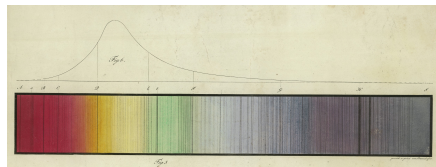


Рис. 4.7: Фраунгоферовы линии поглощения на фоне непрерывного спектра фотосферы Солнца, [79]

Линии Фраунгофера — это типичные спектральные линии поглощения. Линии поглощения представляют собой узкие области пониженной интенсивности в спектре, которые возникают в результате поглощения фотонов при прохождении света от источника к детектору. В Солнце линии Фраунгофера являются результатом наличия газа в атмосфере и внешней фотосфере Солнца. Эти области имеют более низкую температуру, чем газ во внутренней фотосфере, и поглощают часть излучаемого им света — см. 4.2.

За открытием темных линий солнечного спектра последовало второе важнейшее открытие Фраунгофера: *дифракционная решетка* [80]. Это позволило помощью решеток каждое определенное место спектра характеризовать его длиной волны.

4.2.3 Г. Кирхгоф и Р. Бунзен — создание метода спектроскопии

Фраунгоферовы линии стали предметом исследований и в конечном счёте привели к открытию спектрального анализа. В обзорной статье «Столетие спектрального анализа» 1959 г. Э.В. Шпольского [81] прослежена эволюция спектрального анализа от Ньютона до середины XX в.

Ряд исследователей из которых Шпольский выделяет Талбота [82], Свана [83] и Фуко [84], наиболее близко подошли к идее спектрального анализа. Например, Талбот писал: «один только взгляд на призматический спектр может указать на присутствие в нем веществ, которые иначе потребовали бы для своего открытия трудоемкого химического анализа . . . » [81].

Однако решающий шаг был сделан Кирхгофом и Бунзеном. В 1859 г. Кирхгофф обнаружил [85], [86], что одна из самых отчётливых линий всегда появляется в присутствии натрия.

Теория теплового излучения Кирхгофа

В публикации 1860 г. [87] Кирхгофф рассмотрел процессы излучения и поглощения телами тепла и света.

Для рассмотрения вопроса о соотношении поглощения и излучения тел, он ввёл понятие *чёрного тела*. Именно, такого тела, которое полностью поглощает излучение и вся поглощённая энергия переходит в тепло.

Для тела из любого произвольного материала, излучающего и поглощающего тепловое электромагнитное излучение на каждой длине волны в термодинамическом равновесии, отношение его излучательной способности $\varepsilon(\lambda)$ к безразмерному коэффициенту поглощения $\alpha(\lambda)$ равно универсальной функции $f(\lambda, T)$, зависящей только от длины волны излучения и температуры. Эта универсальная функция описывает излучательную способность идеального черного тела.

$$\frac{\varepsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} = f(\lambda, T). \quad (4.3)$$

Здесь безразмерный коэффициент поглощения (или поглощательная способность) $\alpha(\lambda)$ — это доля падающего света (мощности) на каждой спектральной частоте, которая поглощается телом, когда оно излучает и поглощает в термодинамическом равновесии.

Иными словами, *закон Кирхгофа* гласит:

«Для произвольного тела, излучающего и поглощающего тепловое излучение в термодинамическом равновесии, функция излучения равна функции поглощения.»

В современной терминологии это соответствует *принципу детального равновесия*, являющегося следствием второго закона термодинамики.

Спектральное излучение и поглощение

Закон Кирхгофа о тепловом излучении, в первоначальной формулировке, гласит, что коэффициент поглощения теплового излучения, α , равен коэффициенту излучения теплового излучения, ε . Это справедливо в условиях теплового равновесия (то есть, для поглощения и излучения одного и того же спектра света).

Однако закон можно распространить на коэффициенты поглощения и излучения как функцию длины волны: коэффициент излучения теплового излучения равен коэффициенту поглощения в целом, и он одинаков на каждой длине волны. Таким образом, на каждой длине волны λ

$$\alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda). \quad (4.4)$$

Выраженный как функция длины волны, этот принцип не зависит от требования теплового равновесия.

В конечном счете, Кирхгофф делает вывод: «... Итак, найден путь определить химический состав солнечной атмосферы и тот же путь обещает дать возможность делать некоторые заключения о химическом составе ярких неподвижных звезд».

Приборы и исследования Г. Кирхгофа и Р. Бунзена

В 1860 году Г. Кирхгофф и Р. Бунзен после серии экспериментов заключили: каждый химический элемент имеет свой неповторимый линейчатый спектр, и по спектру небесных светил можно сделать выводы о составе их вещества.

Статьи [89] и [90] на немецком и английском языках «Химический анализ посредством наблюдения спектров» положили начало спектральному анализу, одному из основных методов дистанционного определения химического состава.

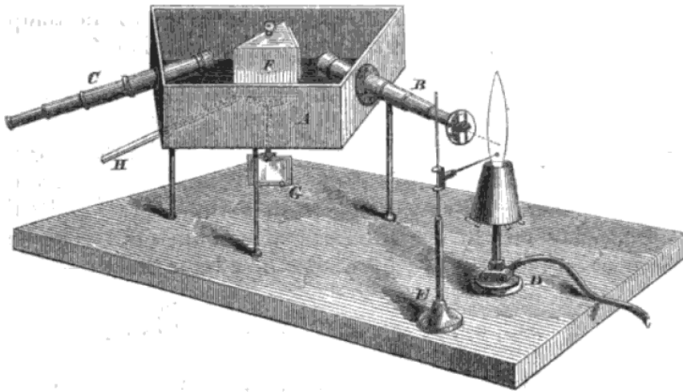


Рис. 4.8: Установка Кирхгофа и Бунзена [89]

Состав установки:

A — объём, обклеенный черной бумагой изнутри. Дно выполнено в форме трапеции, и находится на трёх опорах;

B, C — два маленьких телескопа;

D — газовая лампа, расположенная так, что излучение проецируется на ось телескопа B;

Е — держатель платиновой нити, на которую можно наносить соль исследуемого вещества;

F — полая призма, заполненная бисульфидом углерода с углом рефракции 60° . Призма находится на латунной плите с возможностью вращения вокруг вертикальной оси;

G — зеркало;

H — рычаг для поворота зеркала и призмы.

Посредством поворота призмы, каждый участок спектра (цвет) мог проходить через прибор.

В современном виде *законы спектроскопии Кирхгофа* записываются следующим образом:

1. Твердое тело, жидкость или плотный газ, возбужденные для излучения света, будут излучать на всех длинах волн и, таким образом, создавать непрерывный спектр.
2. Газ низкой плотности, возбужденные для излучения света, будут делать это на определенных длинах волн, и это создаст спектр излучения.
3. Если свет, составляющий непрерывный спектр, проходит через холодный газ низкой плотности, результатом будет спектр поглощения.

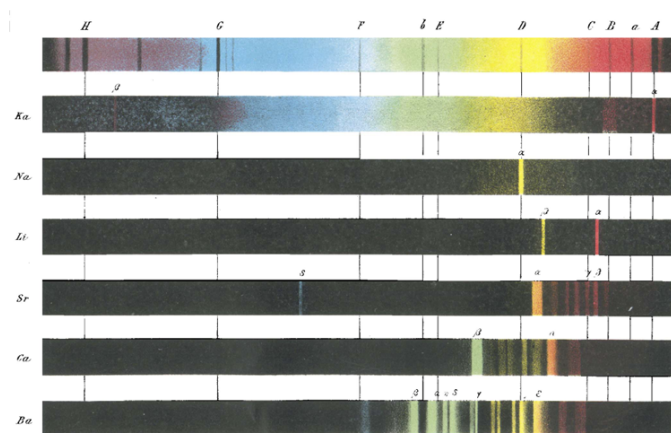


Рис. 4.9: Спектры химических элементов. Кирхгоф и Бунзен [90]

«... Тем, кто знакомится с различными спектрами путем многократных наблюдений, не требуется точное измерение отдельных линий для обнаружения присутствия различных компонентов; цвет, относительное положение,

своеобразная форма, разнообразие оттенков и яркости полос достаточно характерны для обеспечения точных результатов даже в руках лиц, не привыкших к такой работе. »

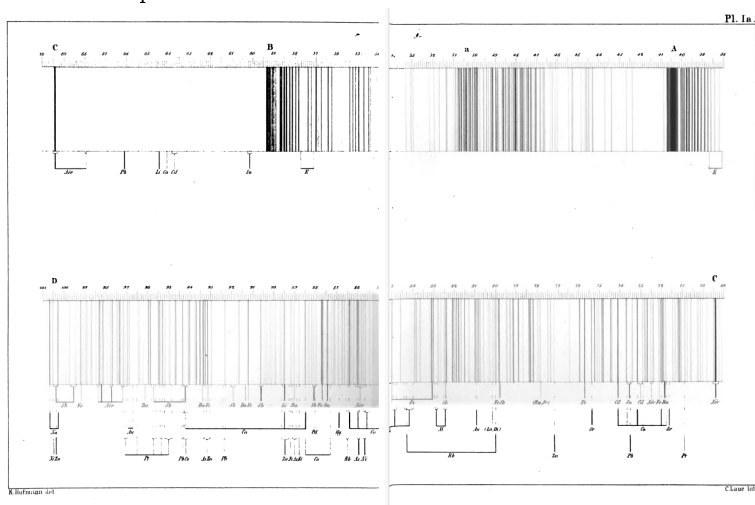


Рис. 4.10: Спектры химических элементов на Солнце, Кирхгоф 1863 г. [91]

«... Эти особые различия можно сравнить с различиями во внешнем виде различных осадков, используемых для обнаружения веществ влажным способом. Подобно тому, как осадок характеризуется как желеобразный, порошкообразный, хлопьевидный, зернистый или кристаллический, так и линии спектра проявляют свои специфические особенности: некоторые кажутся четко очерченными по краям, другие размываются с одной или обеих сторон, одинаково или по-разному, некоторые, опять же, кажутся шире, другие уже; Подобно тому, как в обычном анализе мы используем те осадки, которые образуются при минимальном возможном количестве предполагаемого присутствующего вещества, так и в спектральном анализе мы используем только те линии, которые образуются при минимальном возможном количестве вещества и требуют умеренно высокой температуры. В этом отношении оба аналитических метода находятся на равных; однако спектральный анализ обладает большим преимуществом перед всеми другими методами, поскольку характерные различия в цвете линий служат отличительной чертой системы. Большинство осадков, имеющих значение для реакций, бесцветны; а оттенок окрашенных осадков значительно варьируется в зависимости от степени разложения и механического расположения частиц.» [89]

На рис. 4.9 представлены спектры ряда химических элементов, полученных Кирхгофом и Бунзеном [90].

Кроме прочего, было обнаружено, что метод имеет колоссальную чувствительность, в особенности для натрия, которая была оценена в относительных единицах как « $\frac{1}{14000000}$ » (для лития — « $\frac{1}{60000}$ »).

Обобщающая статья Кирхгофа «Об истории спектрального анализа и анализе солнечной атмосферы» [91] подводит промежуточный итог создания и применения нового метода.

Для проверки метода в 1868 году Парижская академия наук организовала экспедицию в Индию, где предстояло полное солнечное затмение. Там учёные обнаружили: все тёмные линии в момент затмения, когда спектр излучения сменил спектр поглощения солнечной короны, стали, как и было предсказано, яркими на тёмном фоне.

Н. Локьер и Э. Франкланд провели анализ спектров солнечной хромосферы, полученных при наблюдении солнечного затмения в августе 1868 г. Н. Локьером и Ж. Жансеном. Авторы отметили, что «около линии О имеется линия, видимая в спектре хромосферы, которой не соответствует ни одна фраунгоферова линия» [92]. Это было первое указание, что на Солнце возможно присутствие элемента, неизвестного на Земле. Этому элементу было дано название *гелий*.

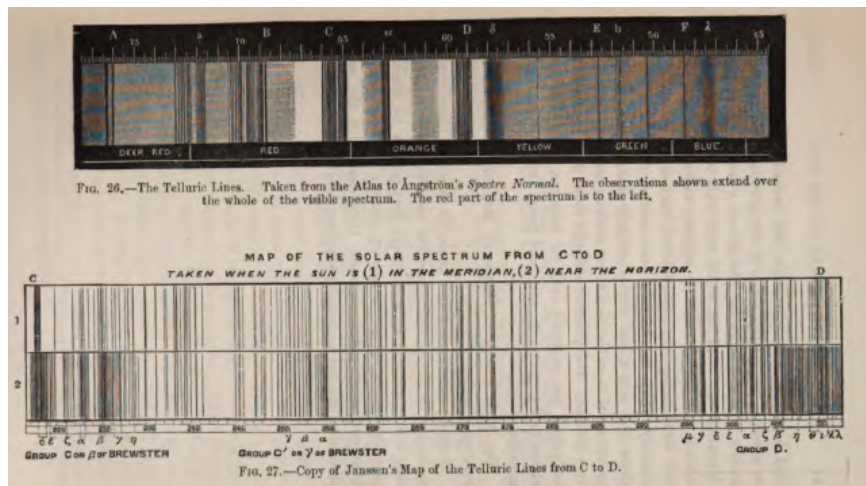


Рис. 4.11: Спектры Жансена, Локьер 1868 г. [93]

На рис. 4.11 представлены спектры Солнца из книги Локьера 1868 г.с характерным названием «Химия Солнца» [93]. Таким образом, мощь спек-

трального анализа позволила дать характеристику пространственно неоднородного объекта раньше, чем были получены обобщающие данные о нашей планете.

4.2.4 Открытие элементов с помощью атомной спектроскопии

Природа каждой из линий, их связь с химическими элементами выяснялись постепенно. В 1860 году Кирхгоф и Бунзен при помощи спектрального анализа открыли цезий [89], а в 1861 году — рубидий [90]. Также в 1861 Уильям Крукс при помощи спектрального анализа открыл таллий [94]. А гелий был открыт на Солнце на 27 лет ранее, чем на Земле (1868 и 1895 годы, соответственно).

П. Лекок де Буабодран (во Франции), систематизировав большой фактический материал, впервые представил полное описание спектров многих металлов [95].

20 сентября 1875 П. Лекок де Буабодран (во Франции) на заседании Парижской академии наук заявил об открытии в цинковой обманке нового элемента, предложив назвать его галлием [96]. Ученый дал обзор важнейших свойств галлия, которые позволяли считать, что галлий — это предсказанный Д. И. Менделеевым экаалюминий.

Элемент	Год	Кто открыл	Страна
Cs цезий	1860	Кирхгофф Бунзен	Германия
Rb рубидий	1861	Кирхгофф Бунзен	Германия
Tl таллий	1861	У. Крукс, К.-О. Лами	Великобритания, Франция
Ga Галлий	1875	П. Лекок де Буабодран	Франция
Yb Иттербий	1878	Ж. Мариньяк	Швейцария
Tm Тулий	1879	П. Клеве	Швеция
Nm Гольмий	1879	П. Клеве	Швеция
Sc Скандий	1879	Л. Нильсон	Швеция
Sm Самарий	1879	П. Лекок де Буабодран	Франция
Pt Празеодим	1885	К. Ауэр фон Вельсбах	Австро-Венгрия
Nd Неодим	1885	К. Ауэр фон Вельсбах	Австро-Венгрия
F Фтор	1886	А. Муассан	Франция
Gd Гадолиний	1886	П. Лекок де Буабодран	Франция
Dy Диспрозий	1886	П. Лекок де Буабодран	Франция
Eu европий	1901	Э. Демарсе	Франция

Таблица 4.2: Химические элементы, открытые методами атомной спектроскопии

П. Зеeman (в Голландии) показал, что если поместить вещество в очень сильное магнитное поле, то некоторые линии спектра этого вещества рас-

щепляются на несколько компонентов (так называемый *эффект Зеемана*).

4.3 Атомная спектроскопия — теория

Экспериментальный материал, собранный в XIX в., позволил теоретически установить закономерности спектров излучений атомов. В будущем предсказание спектральных линий имело огромное значение для развития науки.

4.3.1 Эмпирические формулы

Закономерности спектров атомов можно с весьма высокой точностью выразить через комбинации целых чисел. Начало было положено с объектов, непосредственно видимых глазом — нескольких линий спектра водорода.

В 1885 г. И. Бальмер предложил формулу для описания четырех видимых линий спектра водорода [99]

$$\lambda = b \frac{n^2}{n^2 - 2^2}, \quad (4.5)$$

где $b = 3654.6 \text{ \AA}$; $n = 3, 4, 5, 6$. Формула (4.5) не только хорошо соответствовала данным, но и позволила предсказать другие линии при $n > 6$ в ультрафиолетовой области, которые были открыты в спектрах звезд.

Данные, использованные Бальмером, и их математическая обработка приведены в §6.3.

Формулу Бальмера (4.5) можно записать в виде

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (4.6)$$

Формула И. Ридберга [57] обобщает формулу (4.6) для водородоподобных атомов (один валентный электрон) и выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (4.7)$$

где λ — длина волны света в вакууме; R — *постоянная Ридберга*, которая различна для разных химических элементов; Z — атомный номер, или число протонов в ядре атома данного элемента; n_1 и n_2 — целые числа, такие что $n_1 < n_2$.

И. Ридберг показал [100], что в спектрах большого числа элементов существуют серии линий с приближенно выражающимися формулой

$$\frac{1}{\lambda n} = A - \frac{R}{(n + \alpha)^2}, \quad (4.8)$$

где α — постоянные, характерные для данной серии;

R — универсальная постоянная, равная постоянной водородного спектра (постоянная Ридберга).

Ридберг привёл подробные таблицы спектральных линий для нескольких групп элементов: щелочных (Li-Cs), щелочноземельных (Be-Ba), третьей группы таблицы Менделеева (B-Tl), а также металлов, для которых завершается достройка внутренних электронных оболочек (Zn, Cd, Hg).

Одновременно с работами Ридберга, поиск закономерностей в атомных спектрах вели и другие исследователи. В 1888-1993 гг. Каузер и Рунге опубликовали 7 статей на эту тему [101]. Они нашли весьма точные выражения для длин волн в спектральных сериях

$$\frac{1}{\lambda} = a + bn^{-2} + cn^{-4}, \quad (4.9)$$

где a, b, c — эмпирически подобранные константы.

В своих публикациях Каузер и Рунге [101] рассмотрели практически все группы элементов таблицы Менделеева. Они выделили три типа серий, которые сегодня известны как:

- *главная серия* (Principal series), переходы $P \rightarrow 3S$;
- *диффузная, первая побочная серия* (Diffuse series / First subordinate), переходы $D \rightarrow 3S$;
- *резкая, вторая побочная серия* (Sharp series / Second subordinate), переходы $S \rightarrow 3P$.

Эта терминология вошла в научную практику. Здесь S, P, D соответствуют орбитальным квантовым числам.

Также в 1897 г. Пашен и Рунге [102] предложили еще один вариант эмпирических формул (4.10):

$$\frac{1}{\lambda} = a' + b'n^{-2} + c'n^{-3}, \quad (4.10)$$

где a', b', c' — эмпирически подобранные константы.

4.3.2 Ритц. Метод вычисления и комбинационный принцип

В публикациях в §4.3.1 высокая точность согласования экспериментальных и теоретических данных достигалась чисто математически. Структура формул не обосновывалась и не имела под собой физического обоснования.

В.Ритц попробовал построить теорию излучения из первых принципов. В диссертации [103] он рассмотрел физическую модель упругой среды и изучил спектр её колебаний, который он отождествил в реальными данными.

В. Ритц в публикациях [103]—[106], обобщил результаты Ридберга и предложил *комбинационный принцип Ритца*. Согласно этому принципу все многообразие спектральных линий какого-либо элемента может быть представлено через комбинации неких величин, получивших название *термы*. Это *основной закон спектроскопии*.

В 1911 г. Ритц писал:

«Путем сложения или вычитания как самих уравнений рядов, так и констант, входящих в них, можно построить новые уравнения, которые позволяют полностью рассчитать новые линии щелочных металлов, открытые в последние годы Ленардом и другими, а также сделать возможными широкое применение к другим элементам, в частности, к гелию» [107].

Точная формула Ритца имеет вид:

$$\nu = \frac{1}{\lambda}, \quad (4.11)$$

$$\nu = A - \frac{N}{[m + \alpha + \beta(A - \nu)]^2}; \quad (4.12)$$

где ν — волновое число в вакууме,

A — предел серии,

N — универсальная константа (сейчас идентифицируется как R),

m — целое число (сейчас обозначается как n , *главное квантовое число*),

α, β — константы.

Структура выражения (4.12) не была подгоночным выражением, как в случае (4.9). Она была выбрана из анализа решений двумерных дифференциальных, описывающих упругие колебания. Этот анализ привёл Ритца к выводу, что константа N носит универсальный характер, а другие константы описывают поправки.

А. Зоммерфельд на основе квантовомеханических вычислений получил формулу для энергии водородо-подобного спектра [110]. Он ввёл *орбитальное квантовое число* k и получил формулу

$$E(n, k) = \frac{RhcZ^2}{[n + a(k) + b(k)E]^2}. \quad (4.13)$$

Видно, что структура формулы (4.13) соответствует структуре формулы (4.12).

Ритц использовал обозначения термов (m, α, β)

$$T = (m, \alpha, \beta) = \frac{N}{[m + \alpha + \beta(A - \nu)]^2}, \quad (4.14)$$

и показал, как на основе комбинаций (4.14) получаются экспериментально известные серии излучений атомов:

$$\nu_{1,2} = T_1 - T_2. \quad (4.15)$$

Zusammenstellung der Konstanten.

Hauptserie: $\frac{\pm r}{109675,0} = \frac{1}{(n + a_i + b/n^2)} - \frac{1}{(1,5 + a' + b'/(1,5)^2)}$, $n = 2, 3, 4 \dots$, $i = 1, 2, 3$.

Zweite Nebenserie: $\frac{\pm r}{109675,0} = \frac{1}{(2 + a_i + b/4)^2} - \frac{1}{[m + a' + b'/m^2]^2}$, $m = 1,5, 2,5, 3,5 \dots$, $i = 1, 2, 3$,

oder, wo die Hauptserie noch nicht beobachtet ist

Zweite Nebenserie: $\pm r = A_i - \frac{109675,0}{[m + a + \beta 10^{-6}(A - r)]^2}$, $m = 1,5, 2,5, 3,5 \dots$, $i = 1, 2, 3$.

Element	a	(a ₂ - a ₁)10 ⁶	b	b/a	a'	b'	b'/a'	0,5 + a	β
H	0	0	0	—	0	0	—	—	—
He ₂	+0,01150	—	-0,0072	-0,630	—	—	—	+0,86013	-0,0295
He _{II}	-0,06965	—	+0,0276	-0,400	+0,20221	-0,03017	-0,150	+0,70288	-0,0358
Li	-0,04751	—	+0,0261	-0,550	+0,09994	-0,02646	-0,265	—	—
Na	{ 0,14595	74	-0,1158	{ -0,794	+0,13157	-0,05586	-0,368	+0,65205	-0,06107
	{ 0,14521			{ -0,798					
K _a	{ 0,29034	284	-0,2239	{ -0,771	+0,31789	-0,1076	-0,338	—	—
	{ 0,28750			{ -0,779					
Rb	{ 0,35948	1296	-0,2688	{ -0,748	+0,36669	-0,1401	-0,382	—	—
	{ 0,34652			{ -0,776					
Ca	{ 0,44293	3225	-0,3286	{ -0,742	+0,444 ..	-0,169 ..	-0,38 ..	—	—
	{ 0,41068			{ -0,801					
Ag	—	—	—	—	—	—	—	0,46975	-0,2023 ¹⁾
O _I	{ 0,21230	15	-0,1530	-0,7732	+0,27479	-0,06976	-0,254	—	—
	{ 0,21215								
	{ 0,21204								

1) β/a = -0,4816.

Таблица из книги Ритца "Theorie der Spectrallinien".

307

Рис. 4.12: Параметры спектральных формул для некоторых элементов Ритца 1903 г. [103]

Здесь 1, 2 — атомные термы, вычисленные по формуле (4.14).

В частности, в уже статье [104] Ритц представил проверенное экспериментально предсказание спектральной линии калия.

В 1908 г. Пашен опубликовал данные по спектральным измерениям излучения водорода с $n = 3$ и $m = 4, 5$ по расчетам Ритца. Тем самым было положено началом измерения *серии Пашена* [111].

Исследования Ритца в области атомной спектроскопии завершили доквантовый период развития одной из важнейших тем физики в начале XX века.

Современное рассмотрение описания спектров атомов и обсуждение связи результатов Балмера-Ридберга-Ритца с квантовой механикой дано в статьях [112], [113].

Формулы Ритца используются в текущей версии базы данных атомных спектров NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.12) [114]. Интерактивная версия ADS находится по ссылке [115].

Приведём пример. *Серия Бальмера* — одна из спектральных серий атома водорода, наблюдающаяся для переходов между вторым энергетическим (первым возбуждённым) уровнем атома и вышележащими уровнями.

В частности, *H-альфа* ($H\alpha$, Бальмер-альфа) — спектральная линия серии Бальмера атома водорода, длина волны составляет 656,28 нм. Принадлежит видимой части спектра, имеет тёмно-красный цвет. Излучение данной линии возникает при переходе электрона с третьего на второй энергетический уровень.

Observed Wavelength Vac (nm)	Unc.	Ritz Wavelength Vac (nm)	Unc.	Lower Level	Upper Level
656.279	0.003	656.2819	0.0007	2	3
486.135	0.005	486.1333	0.0003	2	4
434.0472	0.0006	434.0471	0.0003	2	5
410.1734	0.0006	410.17415	0.00024	2	6

Таблица 4.3: Серия Бальмера. Данные базы данных NIST Atomic Spectra Database [115]

В табл. 4.3 приведены данные о наблюдаемых и расчетных длинах волн серии Бальмера и их неопределённости. Как видно из численных значений, расчёты по методике Ритца согласованы с экспериментальными данными.

Методика расчёта констант формул Ритца приведена в статье [108]. Обзор теоретических работ по спектральным сериям — глава в книге [109].

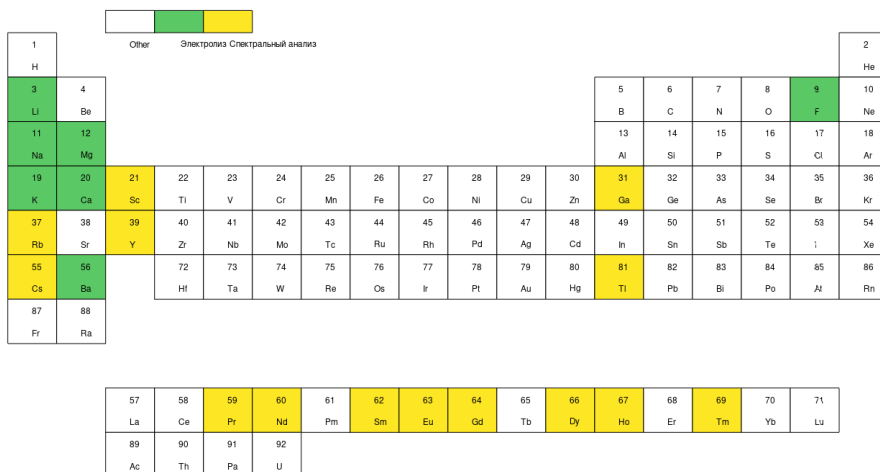


Рис. 4.13: Химические элементы, открытые электролизом и спектральным анализом в XIX в.

На рис. 4.13 приведены химические элементы, открытые электролизом и спектральным анализом в XIX в.

Как видно из рис. 4.13, новые методы, электролиз и спектральный анализ, позволили выделить две группы элементов, выделение которых химическими методами не удавалось. Во-первых, это чрезвычайно активные химические элементы I и II групп таблицы Менделеева и фтор, самый электроотрицательный элемент. Во-вторых, это группа редкоземельных элементов, которые имеют практически одинаковые химические свойства (см. §2.3.5).

4.4 Вакуумная техика, катодные лучи, рентгеновское излучение, спектроскопия

В конце XIX в. были открыты почти все элементы, имеющие стабильные изотопы (см. табл. 2.3, §2.2). Наиболее мощным методом обнаружения и изучения свойств химических элементов была спектроскопия в оптической области и ближнем инфракрасном диапазоне. Этот спектральный диапазон позволял, как мы теперь знаем, видеть атом с его внешних оболочек. «Недра» атомов были недоступны исследованию, поскольку электроны на внутренних оболочках имеют энергии, находящиеся за пределами видимой области электромагнитного излучения: в ультрафиолетовом и рентгеновском диапазонах.

В этом разделе мы рассмотрим открытия, которые подготовили почву для «открытия атома изнутри». В §4.3 были рассмотрены теоретические разработки по атомным спектрам, которые позволили в дальнейшем построить квантово-механическую теорию атомного строения водорода. В конечном счёте это позволило построить сначала теорию атомов, а потом и молекул и объяснить *химические* свойства веществ, «открыть атом снаружи», на уровне электронов внешних оболочек.

Чтобы достичь понимания строения вещества с учётом свойств атомных ядер, понадобилось достичь внутренних слоёв электронных оболочек. Энергии связи «внутренних» электронов с атомными ядрами оказались на порядки больше, чем для внешних электронов. Соответственно, длины волн, соответствующих электромагнитным квантам — на порядки короче.

Для того, чтобы научиться работать с электромагнитным излучением с такими свойствами, понадобилось пройти длинный путь, поскольку изначально исследователи не обладали такими инструментами и методами.

4.4.1 Вакуумные трубки: от игрушки к прибору

В книге 1912 г. Дж.Т. Мерца, «История европейской мысли в XIX веке» [116] дана развёрнутая картина развития научной мысли в XIX в. Современ-

ное изложение вопроса содержится в обзоре Ф. Мюллера «Johann Wilhelm Hittorf and the material culture of nineteenth-century gas discharge research» [117].



Рис. 4.14: трубка Гейсслера

Открытию электрона и рентгеновского излучения мы обязаны вакуумным трубкам. Одним из первых таких изделий была *трубка (вакуумная лампа) Гейсслера*, впервые изготовленная в 1857 году Генрихом Гейсслером (Heinrich Geissler), немецким физиком и стеклодувом. Она была предназначена для демонстрации электрического тлеющего разряда. Трубки изготавливались из стекла и заполнялись различными газами или парами металлов. При подаче высокого напряжения на электроды, через трубку проходит электрический ток. При наполнении различными газами, получалось свечение разного цвета, что могло использоваться в освещении и рекламе.

Юлиус Пюкер в 1858 г. опубликовал свои исследования с трубками Гейсслера [116] с разреженными газами. Он обнаружил, что электрический разряд вызывает флуоресцентное свечение на стенках вакуумной лампы. Также им было выяснено, что положением свечения можно управлять с помощью магнита. Пюкер с И. Хитторфом провёл ряд пионерских исследований. Они первыми использовали вакуумную лампу с капиллярной частью, с помощью которой интенсивность свечения слабых электрических разрядов была достаточно повышена, чтобы позволить проводить спектроскопические исследования. В частности, были обнаружены линии водородного спектра.

В 1869 г. И. Хитторф обнаружил новый вид лучей, которые впоследствии были названы *катодными лучами* [119]. Он изучал действие на них магнитного поля и пришёл к пониманию электрического характера этих лучей.

Э. Гольдштейн (в Германии) при изучении свойств катодных лучей использовал в качестве катода в разрядной трубке металлический диск с отверстиями. Ученый наблюдал слабо светящиеся лучи, выходящие из этих отверстий в направлении, противоположном аноду. Новые лучи получили



Рис. 4.15: Спектры различных веществ в вакууме, Хитторф Плюккер 1864 г. [118]

название *каналовых* [120].

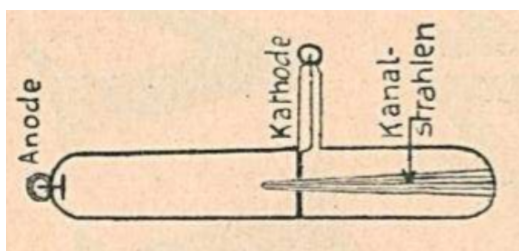


Рис. 4.16: Каналовые лучи, Гольдштейн 1886 г. [120]

Различные исследователи делали модификации трубок Гейслера. Их, в частности, называют *трубками Крука*, *трубками Хитторфа* или *трубками Крукса-Хитторфа*. Уже упомянутые учёные, а также Г. Герц, Ф. Ленард, К. Биркеланд исследовали свойства катодных лучей, что завершилось в конечном счете открытием *электрона* Дж.Дж. Томсоном в 1897 г. [121].

Подробная библиография изучения катодных лучей дана в Нобелевской речи 1905 г. Ф. Ленарда [122].

4.4.2 Рентгеновские лучи

В. Рентген, проводя эксперименты с катодными лучами, заметил, что картон, покрытый флуоресцирующим веществом (платиносиноеродистый ба-

рий), начинает светиться в темной комнате, если вблизи работает катодно-лучевая трубка. В течение нескольких недель Рентген изучил почти все основные свойства нового вида излучения. Ученый установил следующее [123], [124]:

- 1) «причина, вызывающая фосфоресценцию, кроется в самой разрядной трубке»;
- 2) множество различных материалов оказывается в той или иной степени прозрачным для лучей (высокая проникающая способность);
- 3) «прозрачность различных веществ, имеющих одинаковую толщину, определяется их плотностью..., однако плотность не является единственным определяющим фактором»;
- 4) излучение вызывает свечение многих фосфоресцирующих веществ;
- 5) фотографические пластинки чернеют под действием лучей;
- 6) воздух и некоторые твердые изоляторы под действием лучей начинают проводить ток;
- 7) лучи не отклоняются даже в очень сильном магнитном поле (важнейшее отличие от катодных лучей) и т. д.

⋮

17) «Если спросить, что же представляют собой эти рентгеновские лучи, поскольку они не являются катодными лучами, можно предположить, исходя из их способности возбуждать флуоресценцию и химическое взаимодействие, что они обусловлены ультрафиолетовым светом. В противовес этому мнению, возникает ряд важных соображений. Если рентгеновские лучи действительно являются ультрафиолетовым светом, то этот свет должен обладать следующими свойствами:

- (а) Он не преломляется при переходе из воздуха в воду, сероуглерод, алюминий, каменную соль, стекло или цинк.
- (б) Он не способен к регулярному отражению от поверхностей указанных тел.
- (в) Он не может быть поляризован ни одной обычной поляризующей средой.
- (г) Поглощение различными телами должно зависеть главным образом от их плотности.

То есть, эти ультрафиолетовые лучи должны вести себя совершенно иначе, чем видимые, инфракрасные и известные до сих пор ультрафиолетовые лучи.»

Рентген назвал открытые им лучи *X-лучами*.

Работа Рентгена дала мощный инструмент для исследований недр атома. Исследования свойств рентгеновских лучей облегчили в будущем понимание природы и свойств *гамма-лучей* в ядерных превращениях.

Кроме этого, исследования Рентгена дали огромный импульс в использовании достижений науки в социальной жизни. Трудно переоценить значение рентгеновской диагностики в медицине.



Fig. 1.—Photograph of the bones in the fingers of a living human hand.
The third finger has a ring upon it.

Рис. 4.17: Фотография костей руки живого человека. На третьем пальце — кольцо. Рентген 1896 г. [124]

4.4.3 Электроны и положительные электроны

Дж. Томсон в 1897 г. [121] провел эксперименты по определению скорости катодных лучей и удельного заряда (отношение m/e) составляющих их частиц. Томсон считал, что катодные лучи состоят из потока отрицательно заряженных частиц, выходящих из катода разрядной трубки.

На рис. 4.18 представлена схема установки [121].

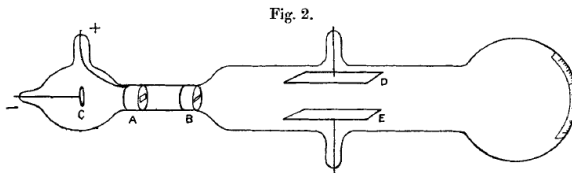


Рис. 4.18: Аппаратура Томсона 1897 г. Fig.2 [121]

«Лучи от катода С проходят через щель в аноде А, представляющем собой металлическую заглушку, плотно вставленную в трубку и соединенную с землей; пройдя через вторую щель в другой металлической заглушке В,

соединенной с землей, они распространяются между двумя параллельными алюминиевыми пластинами длиной около 5 см и шириной около 2 см, расположенными на расстоянии 1,5 см друг от друга; затем они падают на конец трубки и создают узкое, четко очерченное фосфоресцирующее пятно. Шкала, наклеенная на внешнюю сторону трубки, служит для измерения отклонения этого пятна. . . .

Магнитное поле создавалось путем размещения вне трубки двух катушек, диаметр которых был равен длине пластин; катушки располагались таким образом, чтобы они покрывали пространство, занимаемое пластинами, а расстояние между катушками было равно радиусу каждой из них. »

В табл. 4.4 представлены данные по параметрам катодных лучей.

Gas	θ	H	F	l	m/e	v
			$\times 10^{10}$		$\times 10^{-7}$	$\times 10^9$
Air	8/110	5.5	1.5	5	1.3	2.8
Air	9.5/110	5.4	1.5	5	1.1	2.8
Air	13/110	6.6	1.5	5	1.2	2.3
Hydrogen	9/110	6.3	1.5	5	1.5	2.5
Carbonicacid	11/110	6.9	1.5	5	1.5	2.2
Air	6/110	5	1.8	5	1.3	3.6
Air	7/110	3.6	1.8	5	1.1	2.8

Таблица 4.4: Параметры катодных лучей [121]

Расчетные формулы, использованные Томсоном представлены в формулах (4.16) и (4.17):

$$v = \frac{F}{H}, \quad (4.16)$$

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 l}{F\theta}. \quad (4.17)$$

θ — угол отклонения лучей в электрическом поле F .

Данные табл. 4.4 свидетельствуют, что скорость катодных лучей составляет 2.3-3.6 $\cdot 10^9$ см/сек, а отношение заряда к массе примерно в 1800 раз больше, чем такое же отношение для иона водорода. Отсюда следовало, что масса электрона должна составлять примерно 1/1800 массы водородного атома.

Томсон заметил, что одни и те же результаты получаются для различных катодов (алюминий, железо, платина) и для различных газов (воздух, водород, двуокись углерода), наполняющих разрядную трубку. В итоге ученый пришел к выводу:

«носители электрического заряда в катодных лучах одни и те же, независимо от того, в каком газе происходит разряд».

Согласно Томсону, отрицательно заряженные корпускулы катодных лучей представляют собой «то вещество, из которого построены все химические элементы».

Э. Вихерт независимо от Дж. Томсона пришел к выводу, что частицы катодных лучей имеют массу, значение которой лежит в интервале 0,001-0,004 массы атома водорода [125].

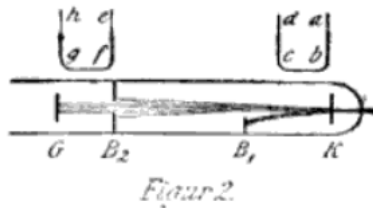


Рис. 4.19: Отклонение катодных лучей. Вихерт 1897 г. [125]

В. Вин, изучая отклонение каналовых лучей в магнитном и электрическом полях, показал, что эти лучи несут положительный заряд, причем отношение m/e у них значительно больше, чем у катодных лучей [126]. Тем самым было получено первое свидетельство в пользу существования *протоны*.

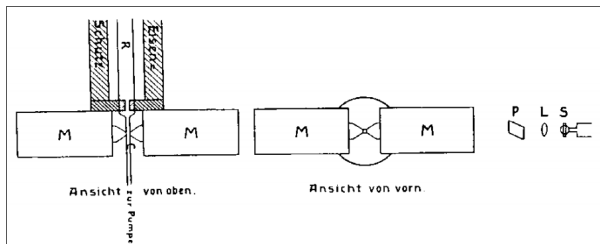


Рис. 4.20: Фильтр Вина. Вин 1898 г. [127]

R — трубка разряда, C — капилляр, M — электромагнит, P — lime spar, L — линза конденсор, S — щель коллиматора для оптического спектрографа.

Для своих исследований каналовых лучей В. Вин применил устройство, названное *фильтром Вина* — рис. 4.20.

Условием прохода заряженной частицы через скрещенные магнитные и

электрические поля является условие

$$v = \frac{E}{H}, \quad (4.18)$$

v — скорость частицы, E, H — напряженности электрического и магнитного поля. В противном случае, если условие (4.18) не выполнено, частица отклоняется от прямолинейного движения.

Фильтр Вина — по-существу, первое устройство *ионной оптики* и родоначальник *масс-спектрометрии*, которой было суждено сыграть решающую роль в открытии изотопов.

Дж. Томсон провел серию экспериментов с целью непосредственного определения заряда электронов. Ученый определял отношение e/m для электронов, испускаемых в результате фотоэлектрического и термоэлектрического эффектов, и нашел, что в обоих случаях отношение e/m одинаково.

Томсон писал:

«Описанные эксперименты, если их рассматривать вместе с предыдущими экспериментами на катодных лучах, показывают, что в газах при низких давлениях отрицательная электризация, хотя ее можно вызвать самыми различными способами, всегда состоит из атомных единиц, каждая из которых обладает электрическим зарядом определенной величины. Величина этого отрицательного заряда ... равна положительному заряду атома водорода при электролизе растворов».

То обстоятельство, что одинаковые частицы создаются различными способами (электрический разряд, фотоэлектрический и термоэлектрический эффекты), свидетельствует о том, что из этих первичных частиц построена вся материя [128].

В табл. 4.5 представлены нобелевские лауреаты по физике, за работы, связанные с катодными лучами и рентгеновским излучением.

Первые три строчки в табл. 4.5 занимают работы, сделанные в XIX в. Исследования свойств рентгеновских лучей и свойств электронов заняло около двух десятилетий, прежде чем удалось сделать первый шаг к осознанию строения атомов.

4.4.4 Вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия

Создание нового класса приборов — В.Шуман

В 1893 г. В. Шуман открыл более жёсткий вариант ультрафиолетовых лучей — *вакуумный ультрафиолет*.

Для дальнего и экстремального диапазона ультрафиолетовых лучей часто используется термин «вакуумный» (VUV — Vacuum Ultra Violet) ввиду того, что волны этого диапазона сильно поглощаются любыми веществами,

Год	Лауреат	Обоснование награды
1901	Рентген	В знак признания исключительных услуг, которые он оказал науке открытием замечательных лучей, названных впоследствии в его честь
1905	Ленард	За исследование катодных лучей
1906	Томсон	Исследование носителей отрицательного заряда
1914	Лауэ	За открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах
1915	Брэгг У.Г. Брэгг У.Л.	За заслуги в исследовании структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей
1917	Баркла	За открытие характеристического рентгеновского излучения элементов
1918	Планк	За открытие квантов энергии
1922	Бор Н.	За заслуги в исследовании строения атомов и испускаемого ими излучения
1923	Милликен	За работы по определению элементарного электрического заряда и по фотоэлектрическому эффекту
1924	Сигбан	За открытия и исследования в области рентгеновской спектроскопии

Таблица 4.5: Нобелевские лауреаты по физике, связанные с катодными лучами и рентгеновским излучением

в том числе атмосферой Земли. Формальной границей вакуумного ультрафиолета можно считать 105 нм, длину волны, до которой прозрачен фторид лития, вещество с самым глубоким окном прозрачности в коротковолновой части спектра.

Шуман изучал крайнюю ультрафиолетовую область электромагнитного спектра. Он фактически создал новый тип спектральных приборов. Для этого он использовал призму и линзы из флюорита вместо кварца, что позволило ему первым измерить спектр ниже 200 нм. Кислород поглощал бы излучение с длиной волны ниже 195 нм, но Шуман поместил весь аппарат в вакуум. Он изготавливал собственные фотопластинки с уменьшенным слоем желатина.

Таким образом, он проследил искровые спектры более чем двадцати металлов. Краткие описания этой работы появились в период с 1890 по 1893 год, а более подробное описание этих исследований было опубликовано в «Трудах Венской академии» в последнем году. [129]

Вакуумная спектроскопия в начале XX в. — Лайман и Милликен

Работы Шумана открыли путь к атомно-эмиссионной спектроскопии, что в конечном итоге привело к открытию Теодором Лайманом в 1904 году серии спектральных линий водорода (*серия Лаймана*). [132]

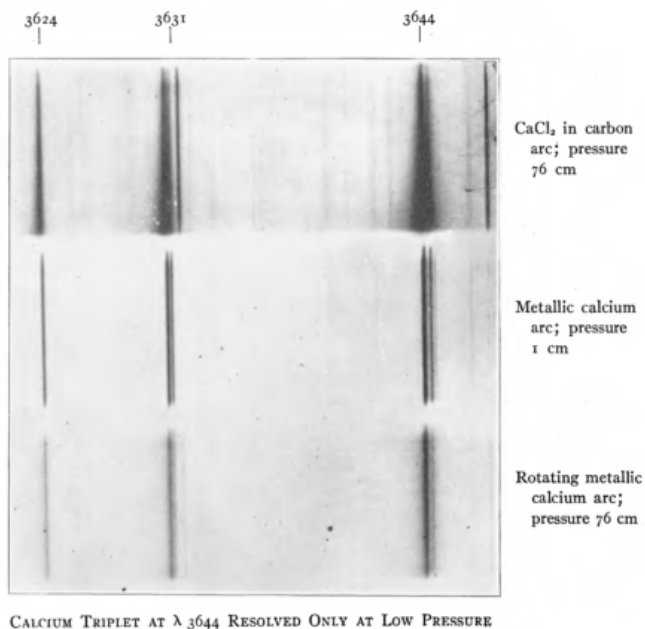


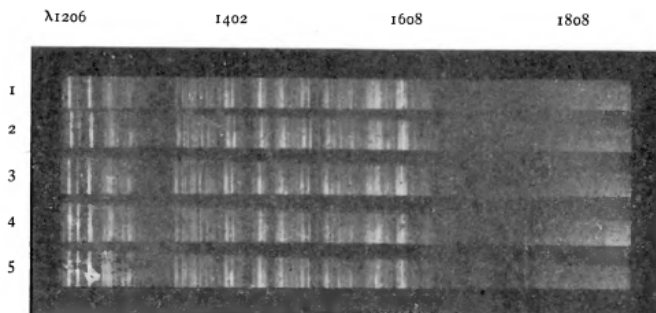
Рис. 4.21: Спектры Шумана, [132]

Линия *Лайман-альфа* (англ. Lyman-alpha line, Ly- α) — спектральная линия водорода (или, в общем случае, водородоподобного атома) в серии Лаймана. Она излучается в случае, когда электрон в атоме переходит с энергетического уровня $n = 2$ в основное состояние ($n = 1$), здесь n — главное квантовое число. Для атома водорода длина волны линии составляет 121.567 нм, то есть линия находится в ультрафиолетовой области спектра электромагнитного излучения.

В табл. 4.6 приведены данные о наблюдаемых и расчетных длинах волн серии Лаймана и их неопределённости.

Исследования Лаймана были продолжены Милликаном. Он продлил диапазон длин волн вакуумного ультрафиолетового излучения до 26 нм [135], [136].

На рис. 4.23 показаны области видимого и ультрафиолетового излучения, исследованные к 1920 г. Таким образом, постепенно заполнялась шкала электромагнитных излучений, в которую ещё вошли рентгеновские и гамма-лучи.



LINES IN EXTREME ULTRA-VIOLET.

Рис. 4.22: Спектральная серия Лаймана — 1904 г. [130]

Observed Wavelength Vac (nm)	Unc.	Ritz Wavelength Vac (nm)	Unc.	Lower Level	Upper Level
121.56701	0.00021	121.56701	0.00015	1	2
102.5728	.0003	102.57220	0.00003	1	3
97.2517	0.0014	97.253650	0.000011	1	4
94.9742	0.0004	94.974287	0.000005	1	5
93.7814	0.0014	93.780331	0.000004	1	6
93.0751	0.0014	93.0748142	0.0000020	1	7
92.6249	0.0014	92.6225605	0.0000013	1	8
92.3148	0.0014	92.3150275	0.0000009	1	9
92.0947	0.0014	92.0963006	0.0000007	1	10
91.9342	0.0014	91.9351334	0.0000005	1	11
91.8125	0.0013	91.8129300	0.0000004	1	12

Таблица 4.6: Серия Лаймана. Данные базы данных NIST Atomic Spectra Database [115]

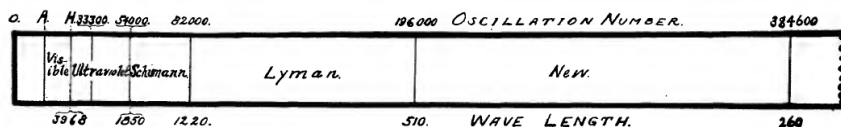


Рис. 4.23: Области видимого и ультрафиолетового излучения, исследованные к 1920 г. [135]

Глава 5

Математическая обработка данных по атомным весам

5.1 Историческая эволюция значений атомных весов

В Приложении приводятся данные из оригинальных публикаций. Они сравниваются с современными данными и эмпирическими оценками.

5.1.1 Эмпирические оценки атомных весов - XX в.

Для сравнения исторических данных с современными данными необходимо использовать какую-то модель. Продвинутые ядерные модели весьма сложны, а их точность для нашей задачи избыточна.

Будем использовать *капельную модель ядра*. Эту модель Н.Бор предложил в 1936. Она с достаточной точностью описывает свойства ядер.

В данной теории ядро представляется сферической каплей некоторой заряженной несжимаемой сверхплотной жидкости, называемой ядерной. Помимо этого, к свойствам ядра-капли можно добавить поверхностное натяжение, а также эффекты спаривания нуклонов, так что четно-четное ядро обладает в среднем меньшей энергией, чем ядра с нечетным числом нейтронов или (и) протонов. Такая модель предсказывает возможность разделения капли (ядра) на более мелкие (деление ядер), а также слияние небольших капель в капли побольше (синтез ядер).

Основным достижением данной модели является полуэмпирическая *фор-*

мула Вайцеккера для энергии связи ядра:

$$E = \alpha A - \beta A^{2/3} - \gamma \frac{Z^2}{A^{1/3}} - \epsilon \frac{(A - 2Z)^2}{A} + \delta A^{-3/4}, \quad (5.1)$$

где Z — заряд ядра, A — массовое число, $A = Z + N$, N — число нейтронов; $\delta = +|\delta|$, для чётно-чётных ядер, $\delta = -|\delta|$, для ядер с нечётным массовым числом A и $\delta = 0$ для нечётно-нечётных ядер. α , β , γ , ϵ , δ — эмпирические коэффициенты.

В книге Э.Ферми «Ядерная физика» [148] приводится способ приближённого вычисления связи заряда ядра Z и суммы числа нейтронов и протонов A .

Вес атомного ядра в капельной модели является суммой нескольких членов. Главный член является суммой масс нуклонов

$$M_0 = 1.00813Z + 1.008898(A - Z) \quad (5.2)$$

Поправки на объём ядра M_1 , его поверхность M_2 , штраф за непарное количество нуклонов M_3 имеют вид

$$M_1 = -a_1 A; \quad M_2 = a_2 A^{2/3}; \quad M_3 = a_3 \frac{\frac{A}{2} - Z}{A}, \quad a_3 = 0.083. \quad (5.3)$$

Член, ответственный за электростатическое отталкивание, равен

$$M_4 = 0.000627 \frac{Z^2}{A^{1/3}}. \quad (5.4)$$

Член, связанный с чётностью или нечётностью Z и N обозначим, как и в случае (5.1),

$$M_5 = \delta(A, Z). \quad (5.5)$$

Подставим все члены в общую формулу и сгруппируем

$$M(A, Z) = 1.00889A - 0.00085Z - a_1 A + a_2 A^{2/3} + \quad (5.6)$$

$$+ a_3 \frac{(\frac{A}{2} - Z)^2}{A} + 0.000627 \frac{Z^2}{A^{1/3}} + \delta(A, Z). \quad (5.7)$$

Кривая $M(A, Z)$ как функция Z представляет собой параболу. Найдём её экстремум

$$\frac{\partial M}{\partial Z} = 0 = -0.00085 - 2a_3 \frac{\frac{A}{2} - Z}{A} + 0.000627 \frac{2Z}{A^{1/3}}. \quad (5.8)$$

В итоге получается формула, которую мы будем использовать в §5.1.2-§5.1.5

$$Z = \frac{A}{1.98 + 0.015A^{2/3}}. \quad (5.9)$$

5.1.2 Данные по атомным весам Праута и Берцеллиуса.

На рис. 5.1 приведены данные атомных масс Праута и сравнение с полуэмпирической формулой (5.9).

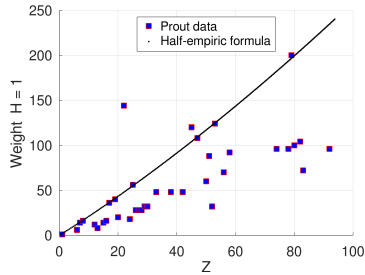


Рис. 5.1: Данные атомных масс Праута и сравнение с полуэмпирической формулой

На рис. 5.2 приведены данные атомных масс Берцеллиуса и сравнение с полуэмпирической формулой (5.9).

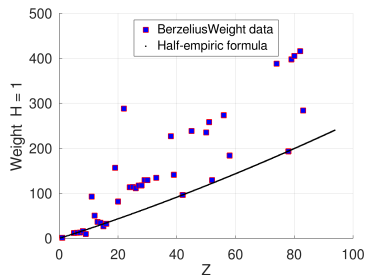


Рис. 5.2: Данные атомных масс Берцеллиуса и сравнение с полуэмпирической формулой

Из рисунков 5.1 и 5.2 видно, что в начале XIX в. только для некоторых элементов с малой массы измерения были достаточно точными.

Как показано в §1, в течение следующих десятилетий точность измерений была существенно улучшена, так же как и было расширено число исследованных химических элементов.

5.1.3 Данные по атомным весам в 1869 г.

На рис. 5.3 приведены данные атомных масс первой таблицы Менделеева §2.1.3 и сравнение с полуэмпирической формулой (5.9).

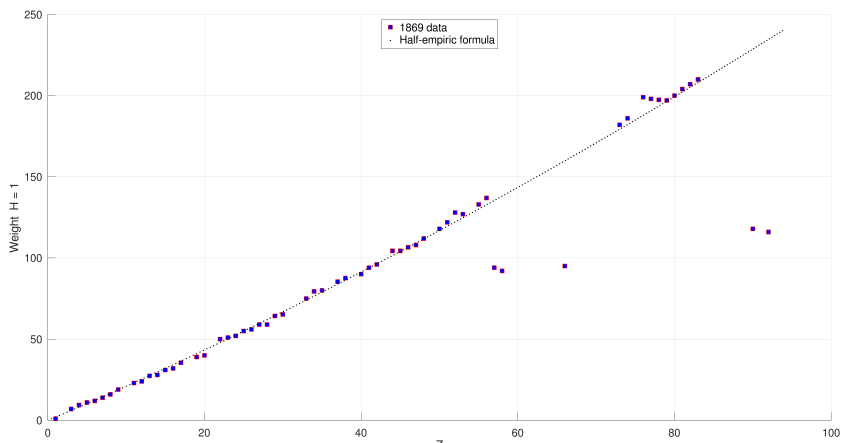


Рис. 5.3: Данные атомных масс первой таблицы Менделеева и сравнение с полуэмпирической формулой

Примерно до группы редкоземельных элементов соответствие атомных весов капельной модели достаточно приемлемое. За вычетом путаницы в порядке расположения элементов неплохо соотносятся веса самых тяжелых стабильных элементов.

В остальном данные на рис. 5.3 иллюстрируют проблемы, разобранные в §2.3.

В табл. 2.2 приведены химические элементы, открытые в XIX веке после гипотезы Менделеева.

5.1.4 Данные по атомным весам в 1910 г.

На рис. 5.4 приведены данные атомных масс Ричардса §2.2 и сравнение с полуэмпирической формулой (5.9).

Данные Ричардса показывают близкое к монотонному поведение и не содержат явных аномалий. Данные рис. 5.4 уже можно численно сравнивать с современными.

Следует заметить, что точность преувеличена. Это естественно вытекает из того факта, что изотопный состав при измерениях не учитывался.

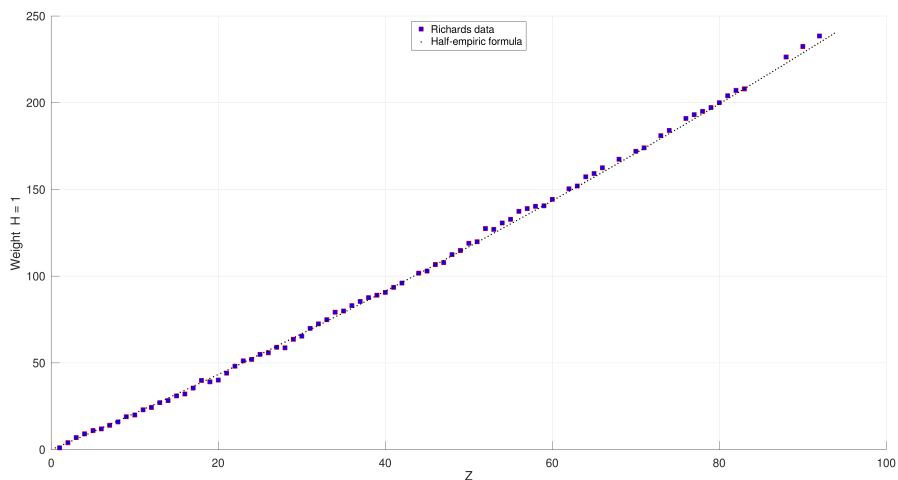


Рис. 5.4: Данные атомных масс Ричардса [40] и сравнение с полуэмпирической формулой

5.1.5 Сводные данные по атомным весам в XIX в.

На рис. 5.5 приведены сводные данные по атомным весам в XIX в., начиная с публикаций Праута и Майнике, и заканчивая данными, приведёнными Ричардсом в Нобелевской лекции 1914 г. [40].

За XIX в. проделан колоссальный путь: от крайне грубых, зачастую с порядковыми ошибками, оценок, до весьма точных измерений. Как видно из рис. 5.5, эти данные с достаточной достоверностью соответствуют оценочной теоретической кривой середины XX в.

5.2 Обработка данных по атомным весам в XIX в. методами интервальной статистики

В разделах §5.1.2-§5.1.4 данные обрабатывались без учёта неопределённостей.

В случае данных первой половины и середины XIX в. методы измерений давали ещё слишком грубые результаты, что иллюстрируют рис. 5.5. Только для небольшого количества химических элементов с относительно неболь-

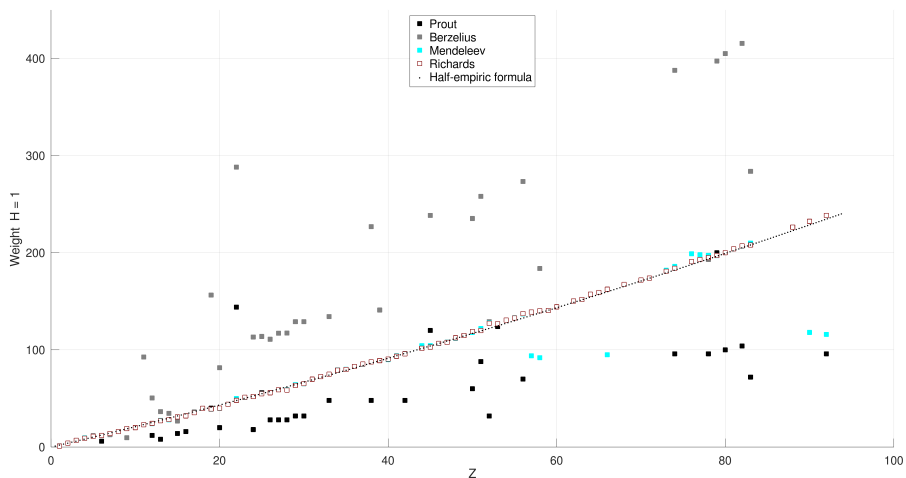


Рис. 5.5: Сводные данные по атомным весам в XIX в. и сравнение с полуэмпирической формулой

шими атомными весами они были близки к современным. В полном объёме они ещё не образуют систему, которую можно сравнивать с теоретическими представлениями.

В конце XIX в. были получены данные, претендующие на достаточно высокую точность.

5.2.1 Интервальный анализ и интервальная статистика

Интервальный анализ и интервальная статистика — современные разделы математики и статистики.

Интервальный анализ использует в качестве базового элемента обобщение вещественного числа — замкнутый интервал вещественной оси. В связи с этим, помимо арифметических действий для интервальных данных определены и теоретико-множественные операции. В частности, кроме линейного порядка на множестве элементов, в интервальной арифметике можно определить порядок по включению.

Интервалом $[a, b]$ вещественной оси \mathbb{R} называется множество всех чисел, расположенных между заданными числами a и b , включая их самих, т. е.

$$[a, b] := \{x \in \mathbb{R} \mid a \leq x \leq b\}.$$

При этом a и b называются концами интервала $[a, b]$, *левым* (или нижним) и *правым* (или верхним) соответственно.

5.2.2 Характеристики интервала

Любой интервал полностью задаётся двумя числами — своими концами, но на практике широко используются также другие характеристики интервалов и представления интервалов на их основе.

Важнейшими характеристиками интервала являются его *середина* (центр), *радиус* и *ширина*

Определение. *Середина интервала*

$$\text{mid } \mathbf{a} = \frac{1}{2}(\bar{\mathbf{a}} + \underline{\mathbf{a}}), \quad (5.10)$$

Определение. *Радиус интервала*

$$\text{rad } \mathbf{a} = \frac{1}{2}(\bar{\mathbf{a}} - \underline{\mathbf{a}}). \quad (5.11)$$

Определение. *Ширина интервала*

$$\text{wid } \mathbf{a} = \bar{\mathbf{a}} - \underline{\mathbf{a}}. \quad (5.12)$$

Таким образом, задание середины и радиуса интервала также однозначно определяет его, чем часто пользуются и в теории, и на практике.

Середина интервала — это точка, которая «представляет его» наилучшим образом, так как наименее удалена от остальных точек этого интервала.

Радиус и ширина характеризуют разброс (рассеяние) точек интервала. Интервалы нулевой ширины обычно называют *вырожденными*. Они отождествляются с вещественными числами, то есть, $[1, 1]$ — это то же самое, что и 1.

5.2.3 Отношения между интервалами

Интервалы являются множествами, и для них определены теоретико-множественные отношения и операции (объединение, пересечение и др.). Особенно важно отношение включения одного интервала в другой:

$$\mathbf{a} \subseteq \mathbf{b} \text{ равносильно тому, что } \underline{\mathbf{a}} \geq \underline{\mathbf{b}} \text{ и } \bar{\mathbf{a}} \leq \bar{\mathbf{b}}. \quad (5.13)$$

Отношение включения является *частичным порядком* и превращает множество интервалов в *частично упорядоченное множество*.

Важную роль играет линейное упорядочение интервалов: **Определение.** Для интервалов $\mathbf{a}, \mathbf{b} \in \mathbb{IR}$ условимся считать, что \mathbf{a} не превосходит \mathbf{b} и писать « $\mathbf{a} \leq \mathbf{b}$ » тогда и только тогда, когда $\underline{\mathbf{a}} \leq \underline{\mathbf{b}}$ и $\bar{\mathbf{a}} \leq \bar{\mathbf{b}}$.

Интервал называется *неотрицательным*, т. е. « ≥ 0 », если неотрицательны оба его конца. Интервал называется *неположительным*, т. е. « ≤ 0 », если неположительны оба его конца.

5.2.4 Теоретико-множественные операции над интервалами

Если интервалы \mathbf{a} и \mathbf{b} имеют непустое пересечение, т. е. $\mathbf{a} \cap \mathbf{b} \neq \emptyset$, то можно дать простые выражения для результатов теоретико-множественных операций пересечения и объединения через концы этих интервалов

$$\mathbf{a} \cap \mathbf{b} = [\max\{\underline{a}, \underline{b}\}, \min\{\bar{a}, \bar{b}\}],$$

$$\mathbf{a} \cup \mathbf{b} = [\min\{\underline{a}, \underline{b}\}, \max\{\bar{a}, \bar{b}\}].$$

Если же $\mathbf{a} \cap \mathbf{b} = \emptyset$, т. е. интервалы \mathbf{a} и \mathbf{b} не имеют общих точек, то эти равенства уже неверны.

Обобщением операций пересечения и объединения являются операции *взятия точной нижней грани и точной верхней грани относительно включения « \subseteq »*:

$$\mathbf{a} \wedge \mathbf{b} = [\max\{\underline{a}, \underline{b}\}, \min\{\bar{a}, \bar{b}\}], \quad (5.14)$$

$$\mathbf{a} \vee \mathbf{b} = [\min\{\underline{a}, \underline{b}\}, \max\{\bar{a}, \bar{b}\}]. \quad (5.15)$$

Точная нижняя грань не обязательно присутствует во множестве, в отличие от минимума по множеству.

Операции (5.14) и (5.15) используются при обработке интервальных данных.

5.2.5 Классическая интервальная арифметика

Определение операций между интервалами производится через результаты операций между их членами, т. е. «по представителям». Именно, результат интервальной операции есть множество всевозможных результатов операции между числами из интервалов. Для двухместной операции « \star » имеем

$$\mathbf{a} \star \mathbf{b} = \{a \star b \mid a \in \mathbf{a}, b \in \mathbf{b}\}. \quad (5.16)$$

Аналогично определяются интервальные одноместные операции.

Определение. Множество всех интервалов вещественной оси с операциями сложения, вычитания, умножения и деления, определёнными формулой (5.16), называется *классической интервальной арифметикой*, и его обозначают \mathbb{IR} .

На основании базового элемента строятся различные интервальные арифметики. В них арифметические действия определяются как операции «по представителям» множеств операндов.

При построении конструкций и методов интервального анализа придерживаются общеметодологического *принципа соответствия*. Согласно этому

принципу, при сведении более общей методологии к более простой, результаты вычислений в общей методологии должны переходить в результаты вычисления в более узком подходе.

В случае интервальных арифметик принцип соответствия приводит к переходу в вещественную арифметику в случае работы с вырожденными интервалами — вещественными числами.

Интервальному анализу посвящено множество публикаций, из которых можно выделить фундаментальную монографию С.П.Шарого [145].

5.2.6 Полная интервальная арифметика (Каухера)

\mathbb{KR}

Определение. Элементами арифметики \mathbb{KR} являются пары чисел вида $[\alpha, \beta]$. Если $\alpha \leq \beta$, то $[\alpha, \beta]$ обозначает обычный интервал вещественной оси, и его называют *правильным*. Если же $\alpha > \beta$, то $[\alpha, \beta]$ — *неправильный интервал*. Таким образом, $\mathbb{IR} \subset \mathbb{KR}$.

Правильные и неправильные интервалы, две «половинки» \mathbb{KR} , переходят друг в друга в результате отображения *дуализации*, которое обозначается символом dual и меняет местами (переворачивает) концы интервала, т. е.

$$\text{dual } \mathbf{a} := [\bar{\mathbf{a}}, \underline{\mathbf{a}}].$$

С помощью правильной проекции из произвольного интервала получается правильный.

Арифметические операции между интервалами в \mathbb{KR} продолжают операции в \mathbb{IR} , их подробное описание можно найти в [145]. Умножение интервала из \mathbb{KR} на число определяется совершенно так же, как и для обычных правильных интервалов.

Интервальная статистика строится на основе интервального анализа и обобщает методы вещественнозначной статистики [147].

5.2.7 Совместность выборки.

Для описания внутреннего свойства интервальной выборки, которое характеризует согласование её данных между собой вводят понятие совместности:

Определение. Выборка $\{\mathbf{x}_k\}_{k=1}^n$ называется *совместной*, если пересечение всех интервалов составляющих её измерений непусто, т. е.

$$\bigcap_{1 \leq k \leq n} \mathbf{x}_k \neq \emptyset.$$

В противном случае, если пересечение всех интервалов \mathbf{x}_k , $k = 1, \dots, n$, является пустым, то выборка называется *несовместной*.

5.2.8 Индекс Жаккара.

Для описания выборок, помимо оценок их размеров, желательно иметь дополнительную информацию о мере сходства элементов выборки. В различных областях анализа данных, биологии, информатике, в науках о Земле используют различные меры сходства множеств. Для подобных конструкций часто используется термин *индекс Жаккара*, по имени математика, предложившего эту меру в начале XX века.

Обобщение меры Жаккара на выборки интервалов дано в [143]. В качестве числовой характеристики степени совпадения двух интервалов \mathbf{x}, \mathbf{y} рассмотрим величину

$$Ji(\mathbf{x}, \mathbf{y}) := \frac{\text{wid}(\mathbf{x} \wedge \mathbf{y})}{\text{wid}(\mathbf{x} \vee \mathbf{y})}. \quad (5.17)$$

В общем случае нижняя грань по включению в числителе выражения (??) может быть неправильным интервалом, и её ширина тогда отрицательна.

Рассмотренная мера обобщает обычное понятие меры совместности на различные типы взаимной совместности интервалов. Если пересечение интервалов \mathbf{x}, \mathbf{y} пусто, т. е. $\mathbf{x} \cap \mathbf{y} = \emptyset$, то $\mathbf{x} \wedge \mathbf{y}$ — неправильный интервал и числитель формулы (??) имеет отрицательное значение. В предельном случае несовпадающих вещественных вырожденных интервалов $\mathbf{x} = x$ и $\mathbf{y} = y$, $x \neq y$, имеем

$$Ji(x, y) = -1.$$

В целом получаем

$$-1 \leq Ji(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq 1. \quad (5.18)$$

Таким образом, величина Ji непрерывно описывает ситуации от полной несовместности вещественных значений $x \neq y$ до полного перекрытия интервалов $\mathbf{x} = \mathbf{y}$. Следует заметить, что в отличие от случая вещественных величин, для которых индекс Жаккара может принимать только два значения, 0 и 1, формула (5.17) даёт характеризацию различных отношений сходства интервалов с помощью непрерывного ряда значений между -1 и 1 .

Мера совместности, введённая для двух интервалов в форме (5.17), допускает естественное обобщение на случай интервальной выборки $\mathbf{X} = \{\mathbf{x}_i\}$, $i = 1, 2, \dots, n$. Определим меру $Ji(\mathbf{X})$ для этой выборки как

$$Ji(\mathbf{X}) = \frac{\text{wid}(\bigwedge_i \mathbf{x}_i)}{\text{wid}(\bigvee_i \mathbf{x}_i)}. \quad (5.19)$$

Видно, что выражение (5.19) переходит в случае интервальной выборки из двух элементов в выражение (5.17).

5.2.9 Обработка данных — дескриптивная

Вспользуемся идеями и математическим аппаратом, представленным в [147] для обработки данных по атомным весам, полученным в XIX в.

В первую очередь, для сравнения исторических данных с формулой (5.9), заметим, что эта формула дает нецелочисленные, а вещественные значения зарядов или порядковых номеров Z .

Диапазон значений A (до 240) существенно превышает (более чем в 2 раза) диапазон Z (94). Так что данные по заряду получаются «гуще», чем для атомных весов.

Формализуем процедуру получения интервальных оценок для формулы (5.9). Для целочисленных значений заряда Z имеется набор вещественных значений z , при округлении равных Z . образуем из индексов этих значений z множества индексов $\{z\}_A$ из общего массива.

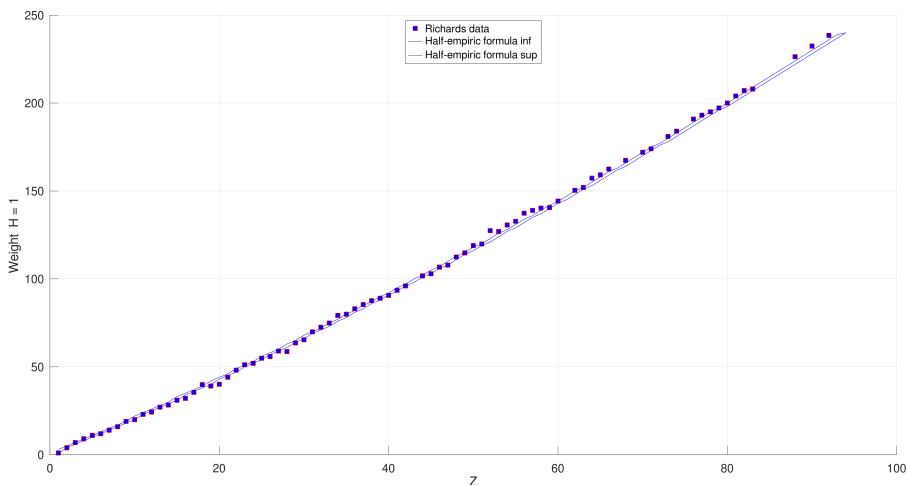


Рис. 5.6: Данные атомных масс Ричардса [40] и сравнение с формулой (5.9) в интервальном виде

После этого, каждому значению заряда Z можно сопоставить интервал значений

$$A = [A(\inf z), A(\sup z)], \quad (5.20)$$

где значения $\inf z, \sup z$ берутся из множества индексов $\{z\}_A$.

В интервальной статистике [147] вводится понятие *коридора совместных зависимостей*. Это множество графиков, удовлетворяющих функциональной зависимости с интервальными параметрами.

Пусть в задаче восстановления зависимостей информационное множество Ω параметров зависимостей $y = f(x, \beta)$, совместных с данными, является непустым. *Коридором совместных зависимостей* рассматриваемой задачи называется многозначное отображение Υ , сопоставляющее каждому значению аргумента x множество

$$\Upsilon(x) = \bigcup_{\beta \in \Omega} f(x, \beta).$$

Значение $\Upsilon(\tilde{x})$ коридора совместных зависимостей при каком-то определённом аргументе \tilde{x} (сечение коридора) — это множество $\cup_{\beta \in \Omega} f(\tilde{x}, \beta)$, образованное всевозможными значениями, которые принимают на этом аргументе функциональные зависимости, совместные с интервальными данными измерений. Это множество имеет большое практическое значение, так как фактически оно описывает неопределённость прогноза на аргументе \tilde{x} . Его нужно уметь вычислять или каким-либо образом оценивать. В частности, необходимо знать внешние оценки интервала

$$\left[\min_{\beta \in \Omega} f(\tilde{x}, \beta), \max_{\beta \in \Omega} f(\tilde{x}, \beta) \right]. \quad (5.21)$$

В ряде задач необходимо также знать внутреннюю оценку коридора совместных зависимостей. Интервал (5.21) будем называть *прогноznым интервалом* для значения независимой переменной \tilde{x} .

На рис. 5.6 представлен коридор совместных зависимостей для атомного веса от значения заряда по формуле (5.9) и данные атомных масс Ричардса [40].

Видно, что в целом данные атомных масс Ричардса [40] находятся внутри коридора совместных зависимостей для (5.9) или рядом с ним.

Таким образом, в целом экспериментальная тенденция согласуется с теоретическим предсказанием капельной модели ядра. Что касается численного согласия, необходимо принять какой-то критерий.

5.2.10 Обработка данных — мера совместности

Для объективного обсуждения степени согласия данных XIX в. с теоретическим предсказанием капельной модели ядра необходимо от дескриптивной стадии анализа данных перейти к численным оценкам.

В масштабе рис. 5.6 сопоставление двух источников данных видно не очень хорошо. Поэтому воспользуемся методикой меры совместности Жаккара — см. §5.2.8.

В качестве неопределённости значений атомных весов Ричардса примем величину последнего значащего разряда из публикации [40], равную 0.01. Эта величина на 2 порядка меньше, чем неопределённость, даваемая формулой (5.9) в интервальном виде.

На рис. 5.7 приведён график коэффициента Жаккара для данных атомных весов Ричардса [40] и формулой (5.9).

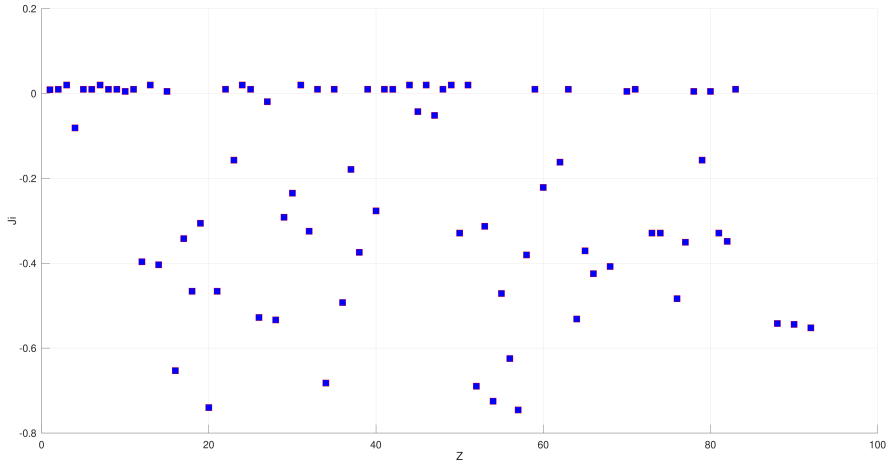


Рис. 5.7: Коэффициент Жаккара для данных атомных масс Ричардса [40] и формулой (5.9)

По свойствам меры (5.17), совместные интервалы имеют положительные значения коэффициента Жаккара. Несовместным интервалам соответствуют отрицательные значения коэффициента Жаккара. Если интервалы имеют одну общую точку, $J_i = 0$.

Из 92 элементов таблицы Менделеева положительное значение коэффициента Жаккара имеют 33, т.е. порядка $1/3$ от полного количества, и величина J_i очень мала.

Зададимся вопросом, какова причина такой ситуации?

Как видно из данных рис. ?? в §2.2, измерения из публикации [40] декларируют весьма высокую точность. Иными словами, ширина неопределённости этих данных очень мала. При этом ширина оценок по формуле (5.9) в интервальном виде весьма велика. В таком случае, знаменатель формулы (5.17) примерно равен ширине эмпирической оценки (5.9). Если пересечение данных [40] и эмпирической оценки не пусто, максимальное значение будет равно ширине данных [40], а максимальное значение J_i равно примерно 0.01. Во всех других случаях значение J_i отрицательно.

Приведённые оценки показывают, что использование для конкретных данных симметричной формы коэффициента Жаккара не позволяет сделать выразительных оценок совместности данных.

В статье [143] приводятся примеры различных применений обобщения индекса Жаккара. Также в [143] предложен ряд модификаций формулы (5.19) на случай несимметричного вхождения интервалов. Например:

$$Ji_x(\mathbf{x}, \mathbf{y}) := \frac{\text{wid}(\mathbf{x} \wedge \mathbf{y})}{\text{wid}(\mathbf{x})}. \quad (5.22)$$

Формула (5.22) равна отношению пересечения или минимума по включению интервалов в единицах ширины одного из операндов.

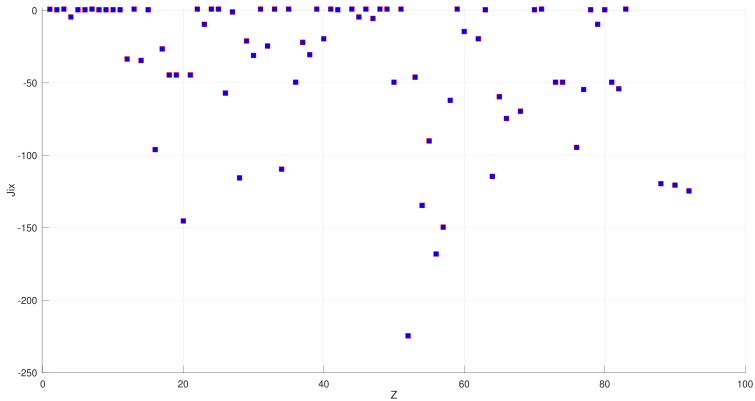


Рис. 5.8: Коэффициент Жаккара в форме (5.22) для данных атомных масс Ричардса [40] и формулой (5.9)

На рис. 5.8 приведён график коэффициента Жаккара в форме (5.22) для данных атомных весов Ричардса [40] и формулой (5.9).

Данные показывают в случае отрицательных величин удалённость данных от теоретической оценки в единицах ширины оценки данных. Наибольшая удалённость в 230 раз больше самой ширины данных.

Как и в случае симметричного коэффициента Жаккара, из 92 элементов таблицы Менделеева положительное значение имеют 33, т.е. порядка 1/3 от полного количества. При этом значение (5.22) близко к 1, что соответствует нахождению данных Ричардса [40] в сечении коридора совместности.

Анализ остатков

Предположим, что оценки атомных весов Ричардса [40] действительно достаточно точны. Построим разность этих значений и средних от оценок по

формуле (5.9).

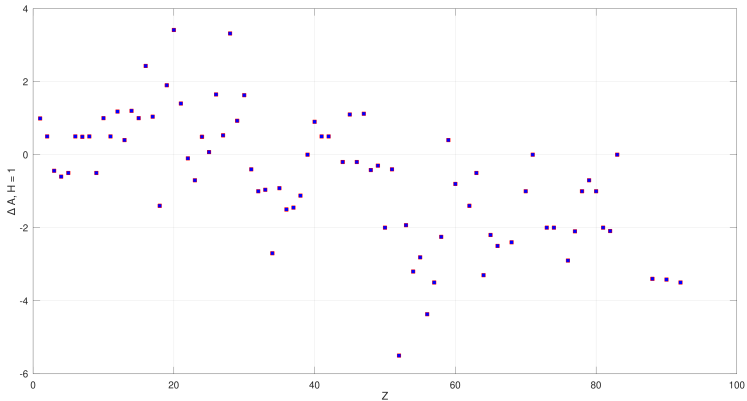


Рис. 5.9: Разность атомных весов Ричардса [40] и середины оценки по формуле (5.9)

На рис. 5.9 приведён график разности эксперимента и теории. Видно, что он не носит регулярного характера. Число положительных и отрицательных отклонений приблизительно равно, а размах достигает почти 10 атомных масс водорода. Также видно, что для малых значений Z и больших всё-таки имеется закономерность. Для тяжёлых элементов имеется недооценка по формуле (5.9). Но при этом для 71 и 83 элемента ошибка равна 0, так что, возможно, причина расхождения не единственна.

Можно предположить, что коридор совместности из формулы (5.9) неточен, но в каком смысле, неясно. То есть, неясно, по какому принципу расширить коридор совместности.

Рассмотрим снова несимметричную меру совместности, но относительно второго операнда.

$$Ji_y(\mathbf{x}, \mathbf{y}) := \frac{\text{wid}(\mathbf{x} \wedge \mathbf{y})}{\text{wid}(\mathbf{y})}. \quad (5.23)$$

Формула (5.23) равна отношению пересечения или минимума по включению интервалов в единицах ширины второго из операндов.

На рис. 5.10 приведён график коэффициента Жаккара в форме (5.23) для данных атомных весов Ричардса [40] и формулой (5.9).

Данные показывают в случае отрицательных величин удалённость данных от теоретической оценки в единицах ширина оценки теоретической мо-

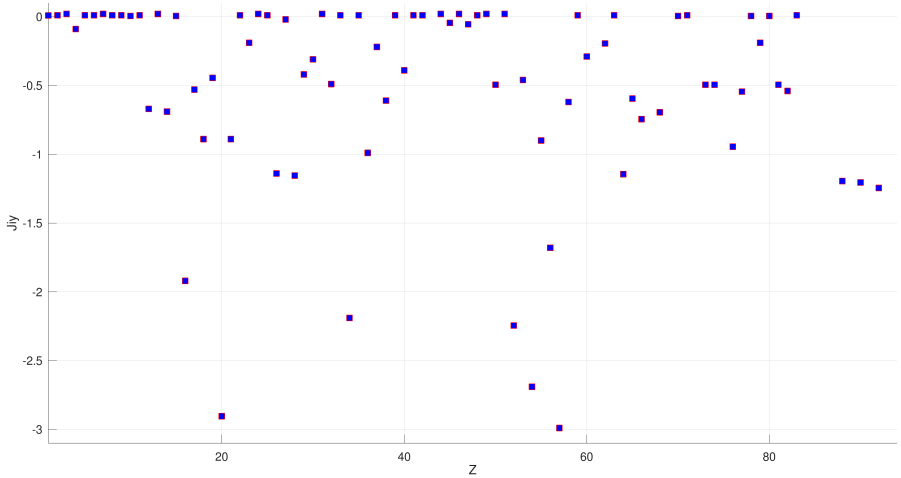


Рис. 5.10: Коэффициент Жаккара в форме (5.23) для данных атомных масс Ричардса [40] и формулой (5.9)

дели. Наибольшая удалённость в 3 раз больше самой ширины данных.

Регуляризация задачи — коррекция модели

В книге С.П.Шарого [145] в случае несовместности данных и модели рассматриваются два метода регуляризации задачи: коррекция данных и коррекция модели. Для линейных задач развита методология их коррекции.

В статье С.П.Шарого и Е.П.Шашкиной [146] рассмотрен пример регуляризации нелинейной (дробно-линейных) зависимости на основе техники *распознающих функционалов*.

Можно ли непосредственно применить эту методологию?

В случае неявно заданной функции атомного веса от заряда, обратной (5.9), непосредственно результатами [146] воспользоваться нельзя. В представлении $A(Z)$ (5.20) как показали исследования §5.2.9, ширина диапазона атомных весов недостаточна для достижения непустого пересечения модели и данных — см. рис. 5.10. И разница модели и данных может достигать 3 значений ширины сечения коридора модели по формуле (5.23).

Можно констатировать, что описание данных атомных весов Ричардса [40] капельной моделью ядра невозможна для всех химических элементов. При этом увеличение ширины данных крайне нежелательно, учитывая, что на их получение потрачены десятки лет.

5.3 Обработка данных с информацией о стабильных изотопах XX в.

Вернёмся к происхождению формулы (5.9) — см. §5.1.1. Она выводится из формулы Вайцеккера (5.1), которая вытекает из капельной модели ядра. В постановке §5.1.1 значение энергии связи зависит от заряда ядра и полной суммы нуклонов в ядре. Таким образом, у ядра может быть не один изотоп. Но распределение изотопов в этой модели получить нельзя. Это возможно в гораздо более сложной *оболочечной модели ядра*.

Эта модель была развита в середине XX в. и её авторы М. Гёпперт-Майер и Х. Йенсен получили Нобелевскую премию в 1963 г. — см. табл. 3. Но даже эта теория не дала количественного согласия с экспериментом.

5.3.1 Привлечение информации XX в. об изотопах

Сравним экспериментальные данные XIX в. с современными представлениями.

Современная теоретическая ядерная физика позволяет рассчитать энергии связи в атомных ядрах в рамках оболочечной модели — см. §??. Так, можно весьма точно рассчитать энергии связи для изотопов групп ядер, соседствующих технецию и прометию, и показать причины нестабильности этих элементов [2].

Что касается экспериментальных данных, то с развитием в XX в. масс-спектрометрии, были найдены все стабильные изотопы химических элементов. Природа в очередной раз оказалась сложнее умозрительных представлений. Выяснилось, что число стабильных изотопов элементов достигает 10. В то же самое время обнаружилось, что у более, чем двух десятков элементов имеется только один стабильный изотоп.

Таким образом, для моноизотопных элементов гипотеза Праута вполне состоятельна. Что касается полной картины зависимости атомного веса от порядкового номера элемента или заряда ядра, имеет место многозначная функция со сложным характером периодичности. Этот факт иллюстрирует рис. 5.11.

Расчёт по капельной модели по формуле (5.9) хорошо передаёт общую тенденцию, но во многих случаях сильно недооценивает разброс атомных весов изотопов. В то же самое время данные атомных весов Ричардса [40] всегда попадает в область изотопных данных для каждого элемента. Если у химического элемента по распространённости на Земле доминирует один изотоп, то данные [40] точно ему соответствуют. Если у элемента два изотопа с сопоставимыми распространённостями, данные [40] находятся между атомными весами этих изотопов. Самый известный пример - средний атомный вес

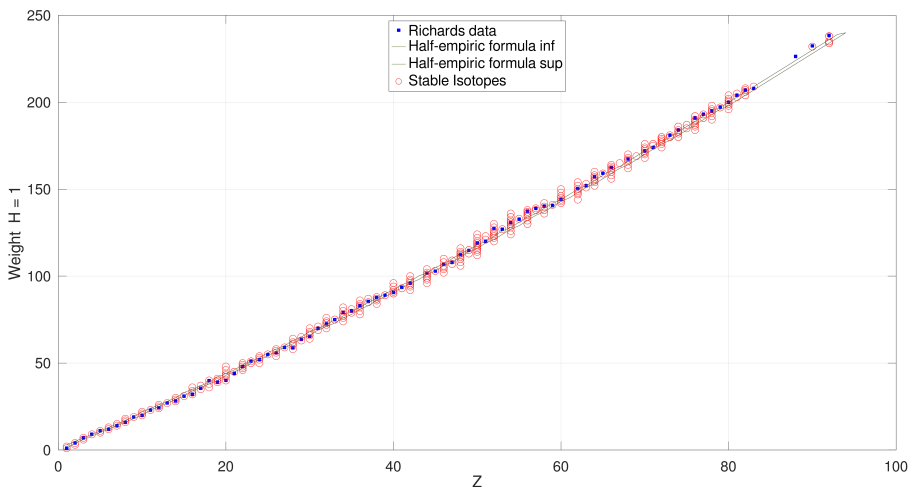


Рис. 5.11: Данные атомных весов Ричардса [40], коридор по формуле (5.9) и стабильные изотопы атомных ядер

хлора равен 35.45 Да, при наличии у хлора стабильных изотопов с весами 35 и 37.

Что касается изотопов свинца, то данные [40], относящиеся к средней величине на Земле, очень точны. При этом вариабельность в различных геологических образцах достигает 1 Да. Этот факт отражен в интервале атомных весов, предоставляемых *комиссией по изотопным распространёностям и атомным весам CIAAW* [47]: среднее значение атомного веса свинца на Земле равно 207.2(1), а интервал составляет [206.14, 207.94].

Глава 6

Математическая обработка данных по атомным спектрам и свойствам электронов

Проникновение в структуру атома и создание квантовой механики в XX в. было бы невозможно без накопления огромного экспериментального материала по атомным спектрам и их теоретической обработки.

В этой главе мы проведём ряд численных расчётов, относящихся к спектральному анализу атомов.

6.1 Атомные спектры — ключ к строению атома

Во второй половине XIX в. были известны уже очень многие химические элементы — см. рис. 2.1 §2. Не были известны благородные газы, а редкоземельные элементы только начали изучаться. Из «обычных» элементов к моменту создания первой версии таблицы Менделеева неизвестны только скандий, галлий, германий, гафний и рений.

В §3 приводятся идеи неэлементарности базовых элементов природы-атомов, их сложного строения. Эта сложность может, в частности, приводить к разным весам разных сортов одного и того же элемента — явление

изотопии. При этом про строение самих атомов не было ничего еще известно.

Открытие факта, что атомы поглощают и испускают излучение на одних и тех же длинах волн, §4.2.3, стало основой проникновения вглубь атома.

6.2 Математический аппарат для обработки спектров

Спектральный анализ имеет свои особенности для математического описания. Рис. 4.7 линии Фраунгофера поглощения Солнца §4.2.2 и рис. 4.9 спектры химических элементов Кирхгофа и Бунзена §4.2.3 демонстрируют, что вообще говоря, характерные особенности спектра — яркие участки на фотопластинке или спектральные линии — никогда не возникают по-одиночке.

В естественных природных объектах спектральных линий колоссальное количество. В базах данных содержатся сотни тысяч записей о длинах волн спектральных линий, их относительной интенсивности и другая информация.

На рис. 6.1 представлен спектр стандартного образца руды РУС-2. Это стандартный образец руды. РУС-2 содержит 0.7% меди, 0.05% цинка, 0.02% свинца и ряд других элементов.

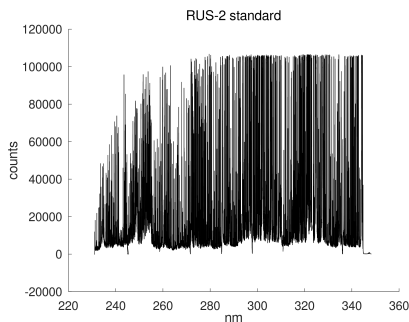


Рис. 6.1: Участок спектра стандарта РУС-2 [149]

Обычным процедурой лабораторных исследований является сравнение спектра проб со спектрами стандартов.

На рис. 6.2 схематично представлена идея «подгонки» экспериментальных результатов к известным табличным данным. Фактически производится наложение множества интервалов расположения линий спектра на множество табличных интервалов.

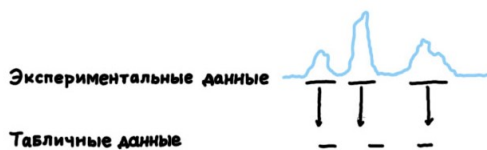


Рис. 6.2: «Подгонка» экспериментальных результатов к табличным

В интервальном анализе — см. §5.2 имеются специальные объекты, *мультиинтервалы* для описания неодносвязных объектов.

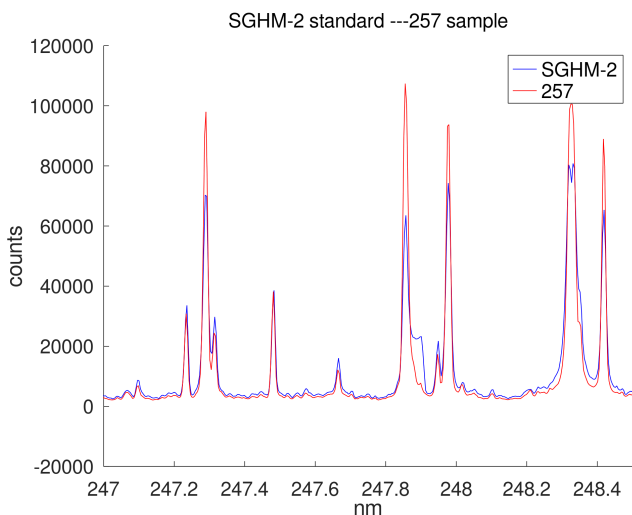


Рис. 6.3: Сравнение спектра пробы со стандартом в узком участке спектра

На рис. 6.3 представлено сравнение реального спектра пробы со стандартом в узком участке спектра.

Математические идеи для обработки спектров с использованием мультиинтервалов описаны в [69] и [149]. В §6.3 и §6.4 мы рассмотрим примеры сравнения теоретических и экспериментальных данных для серий Бальмера и Лаймана.

6.3 Обработка атомных спектров серии Бальмера

Длины волн в *серии Бальмера* — одна из базовых задач атомной спектроскопии — см. §4.3. 4 спектральных линии лежат в области видимого спектра и удобны для изучения. Именно применительно к данным этой серии была создана первая формула (4.5), теоретически описывающая атомные спектры и подсказавшая структуру для исследований Ридберга.

В табл. 4.3 приведены данные о наблюдаемых и расчетных длинах волн серии Бальмера и их неопределённости.

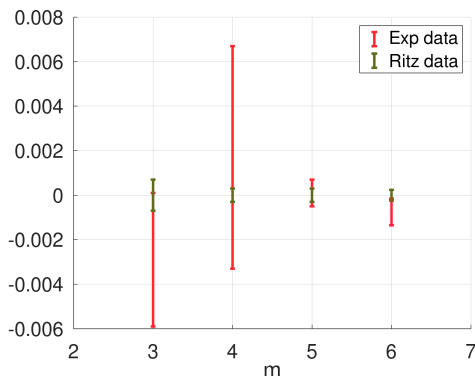


Рис. 6.4: Разница экспериментальных и расчетных данных [115] серии Бальмера

На рис. 6.4 представлена *диаграмма рассеяния* экспериментальных и расчетных данных серии Бальмера. По вертикали приведена их разница в нм, по горизонтали — номер конечного состояния m .

Проведём вычисления согласно формулам из §5.2.8.

n	m	J1	J2	J_i (5.17)
2	3	8.0e-04	6.6e-03	0.12
2	4	6.0e-04	1.0e-02	0.06
2	5	6.0e-04	1.2e-03	0.5
2	6	9.0e-05	1.59e-03	0.05

Таблица 6.1: Серия Бальмера. Индекс Жаккара между экспериментальными данными и вычислениями по Ритцу

В табл. 6.1 величины J_1 и J_2 — ширины пересечения и объединения интервалов экспериментальных и расчетных данных. J_i — мера совместности Жаккара (5.17).

Видно, что данные совместны для всех переходов серии Бальмера. Наименьшая совместность имеет место для последнего ($m =$) перехода. Причина в том, что точность теоретических расчетов возрастает с ростом $m =$ и их неопределённость уменьшается. В силу этого, пересечение интервалов экспериментальной и теоретической неопределённостей уменьшается и совместность становится всё более проблематичной. В математике этот факт носит имя *парадокса Демиденко* [147].

Какова причина уменьшения теоретической неопределённости с ростом m ? Если рассмотреть структуру формулы (4.12), можно видеть, что в её знаменателе содержится разность частоты ν перехода m и предельной частоты серии A . С ростом $m =$ эта разность уменьшается, и точность теоретической оценки возрастает.

6.4 Обработка спектров вакуумного ультрафиолета Лаймана

Серия Лаймана — первая из изученных задач в области вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии [130] — см. §4.4.4. Эта серия имеет огромное значение для современной космологии — см. [69] .

На рис. 6.5 представлена *диаграмма рассеяния* экспериментальных и расчетных данных серии Лаймана. По вертикали приведена их разница в нм, по горизонтали — номер конечного состояния m .

Видно, что за исключением случая $m = 2$, точность экспериментальных данных существенно ниже, чем точность расчетов.

В табл. 4.6 приведены данные о наблюдаемых и расчетных длинах волн серии Лаймана и их неопределённости.

В табл. 6.2 величины J_1 и J_2 — ширины пересечения и объединения интервалов экспериментальных и расчетных данных. J_i — мера совместности Жаккара (5.17).

Видно, что данные совместны примерно для более, чем половины всех переходов серии Лаймана. Поскольку точность экспериментальных данных существенно ниже, чем точность расчетов, нет смысла говорить о серьёзных противоречиях. Необходимо уточнение эксперимента, что является непростой задачей.

Для данных серии Лаймана *парадокс Демиденко*, уже упомянутый в §6.3, проявляется очень ярко.

В данном случае степень сближения частоты ν перехода m и предельной частоты серии A выше и неопределённость теоретической оценки очень мала.

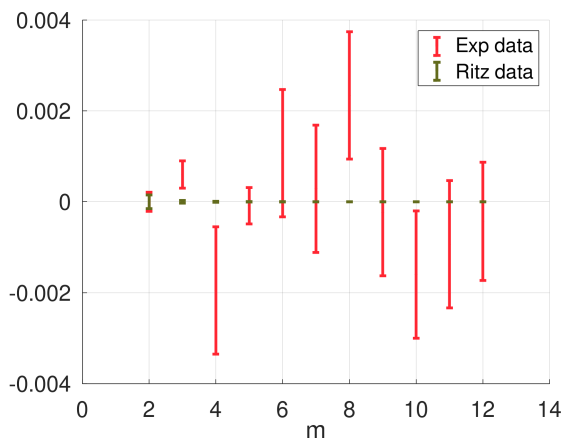


Рис. 6.5: Разница экспериментальных и расчетных данных [115] серии Лаймана

n	m	J1	J2	Ji (5.17)
1	2	3.0000e-04	4.2000e-04	7.1429e-01
1	3	-2.7000e-04	9.3000e-04	-2.9032e-01
1	4	-5.3900e-04	3.3610e-03	-1.6037e-01
1	5	1.0000e-05	8.0000e-04	1.2500e-02
1	6	8.0000e-06	2.8000e-03	2.8571e-03
1	7	4.0000e-06	2.8000e-03	1.4286e-03
1	8	-9.3820e-04	3.7408e-03	-2.5080e-01
1	9	1.8000e-06	2.8000e-03	6.4286e-04
1	10	-1.9990e-04	3.0013e-03	-6.6604e-02
1	11	1.0000e-06	2.8000e-03	3.5714e-04
1	12	8.0000e-07	2.6000e-03	3.0769e-04

Таблица 6.2: Серия Лаймана. Индекс Жаккара между экспериментальными данными и вычислениями по Ритцу

Например, для перехода $m = 12$ она составляет 0.0000004 нм. Для сравнения, экспериментальная точность по базе данных NIST равна 0.0013 нм [115].

6.5 Мультиинтервал атомных масс благородных газов

Обратимся к §2.3.2 «Благородные газы». Ко времени публикации исходной версии периодической системы [34] не был известен ни один элемент группы, которой сейчас присвоен номер VIII.

На рис. 2.5 показаны пробелы в непрерывности атомных весов. Для части из них были возможны предсказания химических свойств по аналогии — см. §2.3.3, но не было аналогов для элементов с весами (2.1)

$$W_{NaN} = \{ [2 : 5], [20 : 22], [36 : 38], [81 : 84], [128 : 132] \} \quad (6.1)$$

Гелий, неон, аргон, ксенон и криптон были открыты в самом конце XIX в. У. Рамзаем [41].

Весы открытых элементов оказались приблизительно равными, если брать целочисленные значения (2.3)

$$W_{Noble} \approx \{ 4, 20, 40, 84, 131 \}. \quad (6.2)$$

Зададимся вопросом: каким образом можно описать совместность величин (6.1) и (6.2)?

Поскольку математически объекты (6.1) и (6.2) представляют собой множества, естественным выглядит нахождение их пересечения или проверка свойства вхождения одного множества в другое.

$$W_{Noble} \subseteq W_{NaN}? \quad (6.3)$$

Четыре из пяти открытых элементов (6.2) имеют средние атомные веса, попадающие в интервалы (6.1), но согласно табл. 2.3 аргон с весом 39.9 не попал в интервал [36:38].

С развитием масс-спектрометрии выяснилось, что формула (6.1) нуждается в коррекции. Оказалось, что средние величины не дают полного представления о представлении химических элементов на Земле.

По данным масс-спектрометрии, множество изотопов благородных элементов на Земле имеет сложный характер (6.4)

$$W_{Noble} = \{ [3 : 4], [20 : 22], \{36, 38, 40\}, \quad (6.4)$$

$$\{78, 80, [82 : 83], 86, 88\}, \{124, 126, [128 : 129], [131 : 132], 134, 136\} \}. \quad (6.5)$$

Начиная с аргона, изотопы элементов представляют собой неодносвязные множества с участками непрерывности. Подобные варианты распределений, с «ядром» и «крыльями», предсказывал ещё Крукс [54] — см. §3.2.

Видно, что строгое условие вхождения экспериментальных данных в теоретические интервалы (6.3) не выполнено. В интервальном анализе такой вид постановки задачи называется *сильным* [145]. В результате строгости постановки, такое множество решений нередко пусто.

Более мягкое и легче выполняемое условие состоит в установлении факта непустого пересечения множеств (6.1) и (6.2) по каждой компоненте

$$W_{Noble} \cap W_{NaN} \neq \emptyset? \quad (6.6)$$

В интервальном анализе такой вид постановки задачи называется *слабым* [145]. Условие (6.6) действительно имеет место.

$$W_{Noble} \cap W_{NaN} = \{ [3 : 4], [20 : 22], \{36\}, [82 : 83], \{[128 : 129], [131 : 132]\} \}. \quad (6.7)$$

Таким образом, *мультиинтервалы* (6.1) и (6.2) совместны в слабой постановке задачи. Такова формально-математическая сторона вопроса.

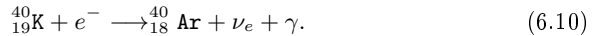
Что касается содержательного анализа, рассмотрим не сходство, а различие множеств (6.1) и (6.2).

$$W_{Noble} \setminus W_{NaN} = \{ [], [], \{40\}, \{78, 80, 86, 88\}, \{124, 126, 134, 136\} \}, \quad (6.8)$$

$$W_{NaN} \setminus W_{Noble} = \{ 5, [], [], [] \}. \quad (6.9)$$

Множество реально существующих на Земле изотопов аргона, криптона и ксенона существенно шире, чем можно было бы предположить, по сравнению с наиболее вероятными значениями — (6.8). Для криптона и ксенона этот факт является отражением широкой вариабельности стабильных комбинаций нейтронов и протонов вокруг атомных весов 84 и 131. Множества (6.8) представляют собой «крылья» этих распределений.

Что касается изотопа аргона с атомным весом 40, то его происхождение специфически земное. Он рождается из распада нестабильного изотопа калия с атомным весом 40 по схеме *электронного захвата*.



В ядерной реакции (6.10) заряд ядра калия уменьшается на 1, и получается аргон.

В космических лучах доминируют изотопы аргона с атомным весом 36 и 38, которые и входят в множество (6.1). А вот атомные веса 37 и 39 имеют других хозяев, это изотопы хлора и калия.

Таким образом, в окрестности земных изотопов аргона наблюдается следующая картина — табл. 6.3:

Как видно из табл. 6.3 изотоп ${}^{36}_{20}\text{Ar}$ легче ${}^{37}_{18}\text{Cl}$, а изотоп ${}^{40}_{20}\text{Ar}$ тяжелее ${}^{39}_{19}\text{K}$. Имеет место сразу два нарушения ожидаемой очередности атомных весов.

...	${}^{36}_{18}\text{Ar}$	${}^{37}_{17}\text{Cl}$	${}^{38}_{18}\text{Ar}$	${}^{39}_{19}\text{K}$	${}^{40}_{18}\text{Ar}$...
	${}^{36}_{16}\text{S}$				${}^{40}_{20}\text{Ca}$	

Таблица 6.3: Стабильные изотопы аргона и их соседи

Атомные веса 36 и 40 имеют, кроме аргона, соответственно сера и кальций. В современной терминологии изотопы с одинаковым атомным весом называют *изобары*. В данном случае, в парах S-Ar и Ar-Ca элементы отличаются по порядковому номеру в таблице Менделеева (заряду) на 2. Согласно эмпирическому *правилу Щукарева-Маттауха*, установленному в XX в., между ними не может быть стабильных изотопов. Соответственно, нет стабильных изотопов Cl-36 и K-39. Подробно такие примеры разобраны в [2].

Теперь рассмотрим множество возможных значений атомных весов, не нашедшихся в благородных газах (6.9). Оно содержит всего один элемент с атомным весом 5. Действительно, такого стабильного элемента в природе нет. В частности, изотопы гелия и лития с атомным весом 5 имеют чрезвычайно малые времена жизни [2]. Заметим также, что также нет и ни одного стабильного элемента с атомным весом 8.

6.6 Обработка данных по свойствам катодных лучей Томсона

В §4.4.3 в табл. 4.4 представлены данные по параметрам катодных лучей из статьи [121]. Первый столбец указывает на рабочий газ разряда, столбцы с θ, H, F, l — сырые данные, столбы m/e и v — получены расчётом.

Gas	θ	H	F	l	m/e	v
			$\times 10^{10}$		$\times 10^{-7}$	$\times 10^9$
Air	8/110	5.5	1.5	5	1.3	2.8
Air	9.5/110	5.4	1.5	5	1.1	2.8
Air	13/110	6.6	1.5	5	1.2	2.3
Hydrogen	9/110	6.3	1.5	5	1.5	2.5
Carbonicacid	11/110	6.9	1.5	5	1.5	2.2
Air	6/110	5	1.8	5	1.3	3.6
Air	7/110	3.6	1.8	5	1.1	2.8

Таблица 6.4: Параметры катодных лучей [121]

Проанализируем эти данные с точки зрения интервальной статистики.

В статье все данные приводятся с точностью до одного десятичного знака. Зададимся точностью табличных данных для величин θ, H, F, l как 5%. Выполним вычисления m/e по формуле (4.17).

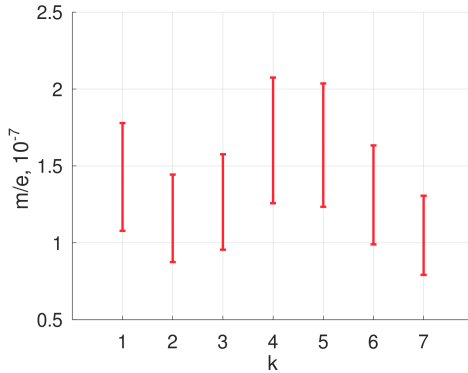


Рис. 6.6: Отношение m/e для катодных лучей по данным [121]

На рис. 6.6 представлена диаграмма рассеяния величин для катодных лучей по данным [121] с ошибкой табличных данных, равной 5%.

Вычислим на основе данных оценки величины m/e . Будем считать, что набор данных, представленных на рис. 6.6 образуют *интервальную выборку* $A = \{a_i\}$.

Внешняя оценка интервальной выборки равна [147], [150]

$$A_{out} = [\min \min(a_i), \max \max(a_i)]. \quad (6.11)$$

Как видно из рис. 6.6, выборка совместна, иначе, все интервалы данных пересекаются. В таком случае [147], *внутренняя оценка интервальной выборки* равна

$$A_{inn} = [\max \min(a_i), \min \max(a_i)]. \quad (6.12)$$

Применительно к данным, получаем

$$m/e_{out} = [0.79, 2.07] \times 10^{-7}, \quad (6.13)$$

$$m/e_{inn} = [1.26, 1.31] \times 10^{-7}. \quad (6.14)$$

Интервал (6.14) входит во все интервалы данных выборки $\{m/e_i\}$, а интервал (6.13) содержит в себе все интервалы этой выборки.

Из внутренней и внешней оценок можно составить структуру. В интервальном анализе она получила название *твин* от Twice Interval. Подробнее про твины см. [150].

Оценку m/e_{inn} (6.14) можно получить иначе, более общим способом. Он опирается на вычисление *моды интервальной выборки* [147]. В традиционной статистике мода — значение из выборки, которое встречается наиболее часто. Если же рассматривается случайная величина с непрерывным вероятностным распределением, то её мода — это точка (или точки), в которой плотность вероятности достигает максимального значения, т. е. имеет локальный максимум. Выборки и распределения с одной модой называются, как известно, *унимодальными*, а с двумя и более модами — *мультимодальными* (бимодальными т. д.).

В [147] даётся определение моды интервальной выборки как совокупности интервалов пересечения максимальных совместных подвыборок рассматриваемой выборки. Максимальная длина совместных подвыборок данной выборки называется *частотой моды*.

Для нахождения моды и её частоты в [147] приведён алгоритм. Он опирается на так называемые *элементарные подынтервалы измерений*. Это интервалы, составленные из упорядоченных по возрастанию значений концов интервалов выборки. Для каждого элементарного подынтервала проверяется включение в интервалы исходной выборки и вычисляются частоты этих вхождений.

Мода, как уже сказано выше, необязательно является интервалом, а может быть объединением интервалов. Это случается, если в данных имеется набор изолированных участков, доминирующих над близкими к ним значениями по частоте. В случае спектрального анализа такая ситуация имеет место в огромном числе случаев. В случае унимодальной выборки мода совпадает с пересечением интервалов исходной выборки.

Применительно к данным для катодных лучей по данным табл. 4.4 [121] график частот приведён на рис. 6.7.

Поскольку размер исходной выборки равен $N = 7$, то всего имеется $2N - 1 = 13$ элементарных подынтервалов. Седьмой подынтервал имеет максимальную частоту, равную 7, в силу совместности исходной выборки. Значение интервала совпадает с (6.14).

Если задать ошибки данных меньшими, чем было сделано ранее, совместность выбоки в конечном счёте будет утеряна. Например, зададимся точностью табличных данных для величин θ, H, F, l как 2.5% и выполним вычисления m/e по формуле (4.17). В единицах $\times 10^{-7}$ получим

$$m/e_{out} = [0.90, 1.83], \quad (6.15)$$

$$m/e_{inn} = [1.12, 1.15] \cup [1.22, 1.28] \cup [1.43, 1.44]. \quad (6.16)$$

В (6.16) в качестве значения взята мода.

При уменьшении погрешностей данных внешняя оценка (6.15) уменьши-

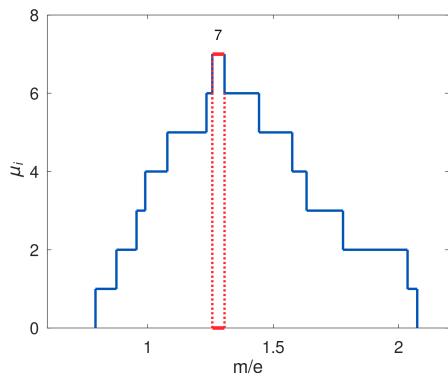


Рис. 6.7: Мода выборки m/e для катодных лучей по данным [121]

лась по отношению к первоначально взятой (6.13):

$$[0.90, 1.83] \subset [0.79, 2.07]. \quad (6.17)$$

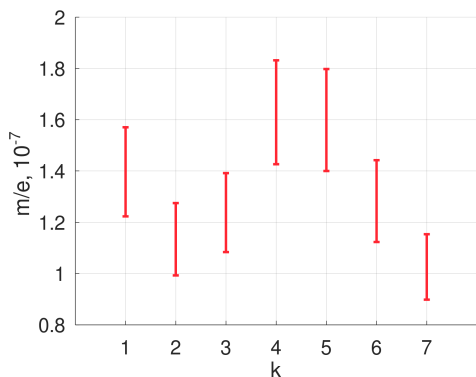


Рис. 6.8: Отношение m/e для катодных лучей по данным [121]

На рис. 6.8 представлена диаграмма рассеяния величин для катодных лучей по данным [121] с ошибкой табличных данных, равной 2.5%.

График частот приведён на рис. 6.9.

При меньших ошибках выборка потеряла совместность, максимальная частота уменьшилась с 7 до 4, и такую частоту имеют три интервала (6.16).

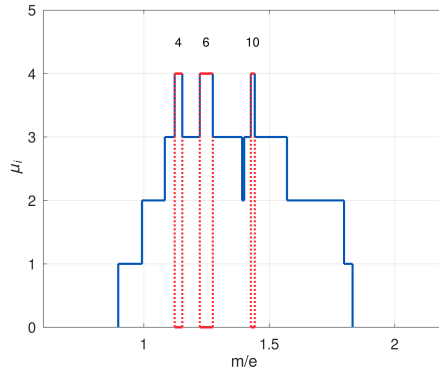


Рис. 6.9: Мода выборки m/e для катодных лучей по данным [121]

Заметим, что моды (6.14) и (6.16) имеют непустое пересечение

$$[1.26, 1.31] \cap ([1.12, 1.15] \cup [1.22, 1.28] \cup [1.43, 1.44]) = [1.26, 1.28]. \quad (6.18)$$

Видно, что выбор значения ошибок θ, H, F, l как 5%, даёт более естественные результаты.

Глава 7

Итоги XIX в. с точки зрения представлений о материи

7.1 Новый атомизм и химическое строение вещества

В XIX в. в научных представлениях о материи произошёл колоссальный прогресс.

В книге 1912 г. Дж.Т. Мерца, «История европейской мысли в XIX веке» [116] дана развёрнутая картина развития научной мысли в XIX в. В XIX в. наука входила не с пустыми руками. К химии и астрономии средневековья добавилась механика Нового времени. Открытие закона всемирного тяготения поставило вопрос о дальности действия сил. В математике появилось исчисление бесконечно малых и аппарат решения задач с непрерывными функциями: дифференцирование и интегрирование.

XIX век сыграл огромную роль в развитии естествознания. Были развиты целые направления уже существовавших наук и начато построение новых. Механика, электромагнетизм, химия, биология, науки о Земле сделали огромный шаг вперёд. При этом понятийный аппарат находился в стадии становления, а научные инструменты были ещё весьма простыми, и, соответственно, точность измерений была невысокой.

В течение XIX в. произошло возрождение идеи атомистики, которое принято вести от Дальтона — см. §1.1.3. Само понимание атомистики в течение

века неоднократно уточнялось. Идея построения материи как совокупности и комбинаций базовых сущностей подверглась строгой проверке, которая не подтвердила в это время гипотезы Праута — см. §1.1.4.

Огромный прогресс проделала химия. В начале века не было даже общепринятых обозначений для веществ, были весьма смутные представления о том, в каких пропорциях отдельные атомы объединяются, чтобы создать вещества.

Отталкиваясь от атомистических представлений, научная мысль перешла от чисто эмпирических «рецептов» к систематической «химической» картине мира. Идеи стехиометрии привели к выходу за рамки ограниченного набора типов неорганических веществ к настоящей Вселенной органических соединений. Во второй половине века четко разделились понятия атома химического элемента и молекулы, были обнаружены свойства пространственной хиральности. Классификация атомов химических элементов по валентности привела к возможности описания на этой основе их свойств, в конечном счете давшую периодическую систему элементов Менделеева — см. §2.

Развитие периодической системы и необходимость объяснения целого ряда фактов — см. §2.3 мотивировало постановку вопроса о неэлементарности самих атомов — см. §3.

7.1.1 Атомные веса на основе химических веществ

В течение XIX в. были обнаружено подавляющее количество химических элементов на Земле — см. §2.2. Для многих из них с весьма большой точностью, до трёх значащих цифр после десятичной точки, были измерены атомные веса — см. §5.1.4. Эти измерения были проведены в большинстве случаев путём измерения весов химических соединений и пересчёту с учётом валентности.

Исключением было получение в чистом виде химических элементов путём электролиза — см. §4.1. И хотя законы Фарадея (см. §4.1.3) фактически указывали на дискретность материи и огромное количество атомов в выбранном объёме, непосредственно получить из этого дополнительную информацию было тогда невозможно — не были известны элементарные носители электрического заряда. В выражении постоянной Фарадея (4.2) входит произведение чрезвычайно малой величины элементарного заряда на огромное число Авогадро, которые тогда не были известны. Это приводит к тому, что конечная величина не указывает непосредственно на дискретность материи. Созданная в XIX в. статистическая физика подготовила основу для определения числа Авогадро, но сделано это было уже в XX в.

Периодическая система элементов Менделеева использовала атомные веса для установления порядка химических элементов. В целом этот порядок

соответствовал наблюдаемым данным, но при этом оставались неясным сами значения весов. Многолетние усилия Ридберга по поиску закономерностей атомных весов (см. §3.3) не внесли в вопрос ясности.

Кроме этого, было ясно, что закономерность в химических свойствах элементов в зависимости от веса не является простой функцией. Длина периода повторяемости химических свойств возрастает скачками. Что касается редкоземельных элементов, то их свойства настолько близки друг к другу, что естественным выглядело бы помещение их в одну клетку периодической системы (см. §2.3.5). Оставался открытым вопрос о существовании химического элемента между молибденом и рутением, а также между неодимом и самарием (см. §2.3.4).

В целом, на поставленные вопросы можно было ответить только перейдя на более глубокий уровень устройства материи.

7.2 Атомный уровень материи — подготовка базы исследований XX в.

Что касается перехода на более глубокий уровень устройства материи, исследования XIX в. подготовили экспериментальную и теоретическую базу для исследования атомарной структуры природы.

В XIX в. не были ещё известны ни материальные составляющие атомов, ни взаимодействие между ними. При этом в исследовании электричества и магнетизма были сделаны огромные шаги. Для макроскопических проводников с током и магнитных материалов были установлены законы взаимодействия. Далее, была обнаружена связь между электричеством и магнетизмом. Фуко, Кольрауш и Вебер с высокой точностью определили скорость света. Возникла основа для теоретического описания электромагнитных явлений. Теория Максвелла явилась конечным звеном, объединившей всю совокупность электромагнитных явлений в макроскопическом масштабе.

7.2.1 Тепловое излучение и спектроскопия атомов

Параллельно шёл процесс изучения оптических явлений. Именно оптические исследования дали основу для выхода на атомарный уровень.

Одним из самых поразительных и плодотворных открытий XIX в. явилось исследование свойств излучений материи. Часть исследований описана в §4.2. Исследования Гершеля и Риттера вывели эффекты излучения за рамки видимого человеческого глазом (§4.2.1). Волластон и Фраунгофер выяснили, что спектр излучения Солнца содержит большое количество тёмных полос, которые были интерпретированы как поглощение света.

Кирхгофф теоретически показал универсальность теплового излучения (см. §4.2.3). Для описания он ввёл оказавшуюся очень плодотворной концепцию *излучения черного тела*.

Развивая идею о равновесии излучения, Кирхгофф установил, что и для каждого цвета излучение и поглощение равны. Далее, Кирхгофф и Бунзен показали, что каждый химический элемент имеет свой «спектральный портрет». Этот факт позволил им открыть два новых химических элемента — цезий и рубидий. За этим открытием последовали и другие. Практически все редкоземельные элементы были открыты спектроскопическими методами (§4.2.4).

Развёрнутую картину направления развития науки, связанную с излучением веществ дал Макс Планк в Нобелевской лекции «The Genesis and Present State of Development of the Quantum Theory» [138]. Эта лекция, прочитанная в 1918 г., даёт ретроспективу развития научной мысли в области теплового излучения в XIX в., которая привела его, в конечном счете, к идее квантования энергии. Эта идея дала возможность установить значение универсальной энергетической постоянной (h , *постоянная Планка*). Установление абсолютного значения h позволило выразить через неё ряд уже известных констант, таких как постоянная Стефана-Больцмана, а после идеи Н. Бора о квантовании энергии в атоме — и постоянной Ридберга.

7.2.2 Составляющие материи

В конце XIX в., по существу, были открыты *элементарные частицы*, которые составляют атомные ядра, — электроны и протоны.

В результате исследований электрического разряда в газах были обнаружены потоки частиц с противоположными электрическим зарядами: катодные и каналовые лучи — см. §4.4.3.

Детальные исследования позволили выделить из них отдельные носители, электроны и «положительные электроны». Были измерены величины отношений e/m электрического заряда к массе. Положительные частицы (протоны — 1919 г.) оказались гораздо массивнее.

Стало возможно рассуждать о строении атомов, во всяком случае, о носителях отрицательных зарядов. Интересно, что с позиций современной науки электроны по-прежнему считаются бесструктурными образованиями. В то же время протоны «обрели состав» в виде кварков, правда, не существующих по-отдельности.

В целом, уровень научного знания подошёл к рубежу проникновения на атомный уровень организации материи. В табл. 4.5 приведены нобелевские работы по физике, связанные с катодными лучами и рентгеновским излучением начала XX в. Они в определённой степени отражают вехи проникновения «вглубь» атома.

Заключение

В заключение посмотрим на результаты XIX в. не с позиций современных знаний, а с близкой к XIX в. перспективы. Возьмём за точку зрения 20-е гг. XX в. Одним из итогов XIX в. стал анонс квантовой механики на рубеже веков в гипотезе квантов Планка. Обратимся к его Нобелевской лекции *The Genesis and Present State of Development of the Quantum Theory* [138].

«... наибольшую поддержку квантовая гипотеза получила благодаря созданию и развитию теории атома Нильсом Бором. Именно этой теории выпала задача открыть в кванте действия долгожданный ключ к входу в страну чудес спектроскопии, которая со времен открытия спектрального анализа упорно сопротивлялась всем попыткам ее открыть. И теперь, когда путь был открыт, на всю область, включая смежные области физики и химии, обрушился внезапный поток новых знаний. Первым блестящим достижением стало выведение формулы ряда Бальмера для водорода и гелия, включая сведение универсальной постоянной Ридберга к известным числовым величинам, благодаря чему даже небольшие расхождения для водорода и гелия были признаны в основном обусловленными слабым движением ядра тяжелого атома. Затем исследование перешло к другим сериям в оптическом и рентгеновском спектре с использованием чрезвычайно плодотворного принципа комбинации Ритца, который, наконец, был ясно раскрыт во всей своей фундаментальной значимости. ...»

Тот, кто, учитывая многочисленные совпадения, которые в случае особой точности спектроскопических измерений могли претендовать на особенно поразительную подтверждающую силу, все еще мог бы считать, что все это объясняется случайностью, был бы вынужден, в конце концов, отбросить даже последние сомнения, поскольку А. Зоммерфельд показал, что из логического расширения законов квантового распределения в системах с несколькими степенями свободы и из рассмотрения изменчивости инерционной массы в соответствии с теорией относительности возникла та волшебная формула, перед которой спектры водорода и гелия должны были раскрыть загадку своей тонкой структуры до такой степени, что самые точные современные

измерения, измерения Ф. Пашена, могли быть объяснены в целом с ее помощью — достижение, вполне сопоставимое со знаменитым открытием планеты Нептун, существование и орбита которой были рассчитаны Леверье еще до того, как ее увидел человеческий глаз. Продвигаясь дальше по тому же пути, П. Эпштейн сумел полностью объяснить эффект Штарка, заключающийся в электрическом расщеплении спектральных линий, П. Дебай предложил простое объяснение К-серии рентгеновского спектра, исследованного Манне Зигбаном, и за этим последовало множество дальнейших экспериментов, которые с тем или иным успехом пролили свет на темные тайны строения атома. . . . » [138]

В приведённой цитате ярко представлены огромные достижения XIX века. Вместе с тем, Планк ясно указывает, что

«... Безусловно, введение кванта действия еще не привело к созданию подлинной квантовой теории. Фактически, путь, который предстоит пройти исследователю, не меньше, чем путь от открытия скорости света Олафом Рёмером до создания теории света Максвелла. Трудности, которые введение кванта действия с самого начала создавало проверенной классической теории, я уже упоминал. С течением лет они скорее усилились, чем уменьшились, и если за это время в некоторых из этих областей временно возобновились стремительные исследования, то оставшиеся пробелы, ожидающие последующего заполнения, еще сильнее сказываются на добросовестном систематике. То, что служит в теории Бора основой для построения законов действия, состоит из конкретных гипотез, которые еще поколение назад, несомненно, были бы категорически отвергнуты любым физиком. . . .

В частности, существует одна проблема, исчерпывающее решение которой могло бы значительно прояснить ситуацию. Что происходит с энергией фотона после его полного испускания? Распространяется ли она во всех направлениях с дальнейшим распространением в смысле волновой теории Гюйгенса, постоянно занимая все больше места и бесконечно затухая? Или же она разлетается, как снаряд, в одном направлении в смысле теории эманации Ньютона? . . . » [138]

Мы показали ранее (§7.2), что в XIX в. была подготовлена экспериментальная база для будущих исследований. В течение первых двух десятилетий XX в. изучение рядов радиоактивных распадов урана и тория привело Содди к идее изотопии атомных ядер, модель атома Резерфорда-Бора дала старт квантовомеханической теории атома, а исследования с масс-спектрографами Астона, Демпстера и других учёных, открыли, наконец, природу атомных масс химических элементов. Тем самым был снято противоречие между точными измерениями атомных весов и отсутствием плавной закономерности их изменения с порядковым номером химического элемента (§5.3).

После открытия протона и нейтрона понимание природы шагнуло ещё дальше — вглубь ядра. В середине прошлого века теоретическая ядерная

физика позволила объяснить исключительную редкость технеция и прометия на Земле [2]. Теория ядерного нуклеосинтеза дала картину создания элементного состава Вселенной [46].

После этого пройдёт ещё несколько десятилетий, и исследования нашей планеты и её биосферы дадут новое понимание характера распределений изотопов. Сейчас ясно, что каждая планета имеет свою *изотопную подпись*, которая зависит и от изотопного состава протопланетного вещества, и от истории развития планеты. Причём эта история связана не только с геологическими событиями, но и с появлением и эволюцией жизни на Земле. Название книги А. Ю. Журавлева [151] «Сотворение Земли. Как живые организмы создали наш мир.» говорит само за себя. Изменчивость происхождения различных категорий земной коры настолько велико, что современная версия таблицы Менделеева содержит для многих элементов не средние атомные веса, и их интервалы [47]. Причём приводимые интервалы являются не ошибками измерения, а действительной вариабельностью изотопного состава на Земле.

При всём прогрессе науки, в каждом из направлений её развития есть и белые пятна, и нерешенные вопросы. А значит, есть в природе и то, о чём мы сейчас даже не догадываемся. Так что процитируем ещё раз слова Макса Планка о квантовании действия:

«Как бы то ни было, в любом случае не может возникнуть сомнений в том, что наука преодолет эту серьезную дилемму, и то, что сегодня кажется столь неудовлетворительным, в конечном итоге, если рассматривать его с более высокой точки зрения, будет отличаться особой гармонией и простотой. До тех пор, пока эта цель не будет достигнута, проблема кванта действия не перестанет вдохновлять исследования и приносить им плоды, и чем больше трудностей, препятствующих ее решению, тем более значимым она в конечном итоге окажется для расширения и углубления всех наших знаний в физике.» [138]

Помимо упомянутой конкретной проблемы, эти слова верны и для других природных явлений.

Список иллюстраций

1.1	Химические элементы, открытые до н.э.	14
1.2	Месторождения бронзового века [12]	14
1.3	Химические элементы, открытые до Нового времени	16
1.4	Процесс получения золота из ртути [17]	17
1.5	Химические элементы, открытые до XIX в.	19
1.6	Элементы по Дальтону [23]	25
1.7	Веса элементов по Дальтону [23]	25
1.8	Обозначения элементов	26
1.9	Атомы воды и аммиака	26
1.10	Составы и веса различных веществ [24]	28
1.11	Составы и веса азотной кислоты и с парами азота [24]	28
1.12	Химические элементы, открытые до 1815 г.	29
1.13	Атомные веса «основных» элементов. Таблица I из [25]	30
1.14	Расчет атомных весов кислорода и азота [25]	31
1.15	Атомные веса «дополнительных» элементов. Таблица IV из [25]	32
1.16	Атомные веса элементов по данным Праута 1815 г. [25]	33
1.17	Атомные веса элементов по данным Берцелиуса [29]	35
2.1	Химические элементы, открытые до гипотезы Менделеева	37
2.2	Периодическая таблица Мейера 1864 [31]	39
2.3	Периодическая таблица 1865 г. Ньюлендс [32]	40
2.4	Периодическая таблица 1869 — аннотация [34]. «Система химических элементов согласно их атомным весам и химическим свойствам».	41
2.5	Атомные веса химических элементов, использованные Менделеевым в 1869 г. [34]	42
2.6	Атомные веса платиноидов, использованные Менделеевым в 1869 г. [34]	45
2.7	Периодическая таблица Браунера 1882 г. [44]	48
2.8	Трёхмерная модель Крукса 1882 г. [56]	49

2.9	Спиральная модель Ридберга 1913 г. [49]	50
4.1	Ячейка Бунзена	63
4.2	Спектр Солнца, наблюдаемый через атмосферу Земли [69] . . .	65
4.3	Установка Гершеля, [72]	66
4.4	Спектры Гершеля [73]	67
4.5	Прибор Волластона [78]	68
4.6	Аппаратура Фраунгофера [79]	68
4.7	Фраунгоферовы линии поглощения на фоне непрерывного спектра фотосферы Солнца, [79]	69
4.8	Установка Кирхгофа и Бунзена [89]	71
4.9	Спектры химических элементов. Кирхгоф и Бунзен [90]	72
4.10	Спектры химических элементов на Солнце, Кирхгоф 1863 г. [91]	73
4.11	Спектры Жансена, Локьер 1887 г. [93]	74
4.12	Параметры спектральных формул для некоторых элементов Ритца 1903 г. [103]	79
4.13	Химические элементы, открытые электролизом и спектральным анализом в XIX в.	80
4.14	трубка Гейслера	82
4.15	Спектры различных веществ в вакууме, Хитторф Плюккер 1864 г. [118]	83
4.16	Каналовые лучи, Гольдштейн 1886 г. [120]	83
4.17	Фотография костей руки живого человека. На третьем пальце — кольцо. Рентген 1896 г. [124]	85
4.18	Аппаратура Томсона 1897 г. Fig.2 [121]	85
4.19	Отклонение катодных лучей. Вихерт 1897 г. [125]	87
4.20	Фильтр Вина. Вин 1898 г. [127]	87
4.21	Спектры Шумана, [132]	90
4.22	Спектральная серия Лаймана — 1904 г. [130]	91
4.23	Области видимого и ультрафиолетового излучения, исследованные к 1920 г. [135]	91
5.1	Данные атомных масс Праута и сравнение с полуэмпирической формулой	94
5.2	Данные атомных масс Берцелиуса и сравнение с полуэмпирической формулой	94
5.3	Данные атомных масс первой таблицы Менделеева и сравнение с полуэмпирической формулой	95
5.4	Данные атомных масс Ричардса [40] и сравнение с полуэмпирической формулой	96
5.5	Сводные данные по атомным весам в XIX в. и сравнение с полуэмпирической формулой	97

5.6	Данные атомных масс Ричардса [40] и сравнение с формулой (5.9) в интервальном виде	102
5.7	Коэффициент Жаккара для данных атомных масс Ричардса [40] и формулой (5.9)	104
5.8	Коэффициент Жаккара в форме (5.22) для данных атомных масс Ричардса [40] и формулой (5.9)	105
5.9	Разность атомных весов Ричардса [40] и середины оценки по формуле (5.9)	106
5.10	Коэффициент Жаккара в форме (5.23) для данных атомных масс Ричардса [40] и формулой (5.9)	107
5.11	Данные атомных весов Ричардса [40], коридор по формуле (5.9) и стабильные изотопы атомных ядер	109
6.1	Участок спектра стандарта РУС-2 [149]	111
6.2	«Подгонка» экспериментальных результатов к табличным	112
6.3	Сравнение спектра пробы со стандартом в узком участке спектра	112
6.4	Разница экспериментальных и расчетных данных [115] серии Бальмера	113
6.5	Разница экспериментальных и расчетных данных [115] серии Лаймана	115
6.6	Отношение m/e для катодных лучей по данным [121]	119
6.7	Мода выборки m/e для катодных лучей по данным [121]	121
6.8	Отношение m/e для катодных лучей по данным [121]	121
6.9	Мода выборки m/e для катодных лучей по данным [121]	122

Список таблиц

1	Нобелевские лауреаты по химии, имеющие отношение к изотопной тематике	9
2	Нобелевские лауреаты по физике, 1901-1930 гг.	10
3	Нобелевские лауреаты по физике, 1930 г. и далее	11
1.1	Химические элементы, открытые в средние века / начало Нового времени	16
1.2	Химические элементы, открытые в XVIII веке	18
1.3	Comparative Table of the Specific Weights of Elementary Bodies [29]	36
2.1	Химические элементы, открытые в XIX веке до гипотезы Менделеева	38
2.2	Химические элементы, открытые в XIX веке после гипотезы Менделеева	43
2.3	Атомные веса XIX в. — Гарвард 1870-1910 [40]	44
3.1	Принадлежность элементов к группам, по [6].	56
4.1	Элементы, открытые с помощью электролиза	62
4.2	Химические элементы, открытые методами атомной спектроскопии	75
4.3	Серия Бальмера. Данные базы данных NIST Atomic Spectra Database [115]	80
4.4	Параметры катодных лучей [121]	86
4.5	Нобелевские лауреаты по физике, связанные с катодными лучами и рентгеновским излучением	89
4.6	Серия Лаймана. Данные базы данных NIST Atomic Spectra Database [115]	91

6.1	Серия Бальмера. Индекс Жаккара между экспериментальными данными и вычислениями по Ритцу	113
6.2	Серия Лаймана. Индекс Жаккара между экспериментальными данными и вычислениями по Ритцу	115
6.3	Стабильные изотопы аргона и их соседи	118
6.4	Параметры катодных лучей [121]	118

Литература

- [1] **Фейнман Р.**, Фейнмановские лекции по физике. Т. I (1–2) / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс; [пер. с англ. О.А. Хрусталева, Г.И. Копылова, А.В. Ефремова]. — М. : Издательство АСТ, 2019. — 448 с. — (Фейнмановские лекции по физике).
- [2] **Баженов А. Н.** Стабильные изотопы в природе : Монография / А. Н. Баженов, М. С. Онегин. — СПб., 2025. — С. 138. URL: <https://doi.org/10.18720/SPBPU/2/id25-404> .
- [3] **Баженов А. Н.** Изотопы и таблица Менделеева : учеб. пособие / А. Н. Баженов, А. Ю. Тельнова. — СПб., 2024. — С. 157. URL: <https://elib.spbstu.ru/dl/5/tr/2024/tr24-29.pdf/info>.
- [4] **Трифонов Д. Н.** Учение о периодичности и учение о радиоактивности (комментированная хронология важнейших событий) / Д. Н. Трифонов, А. Н. Кривомазов, Ю. И. Лисневский — М. : Атомиздат, 1974. — 248 с.
- [5] **Бекман И. Н.** Атомная и ядерная физика: радиоактивность и ионизирующие излучения : учебник для вузов / И. Н. Бекман. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Юрайт, 2022. — 493 с. — (Высшее образование).
- [6] **Лисневский Ю. И.** Атомные веса и возникновение ядерной физики / Ю. И. Лисневский. — М. : Наука, 1984. — 255 с.
- [7] **Scerri E.** The Periodic Table. Its Story and Its Significance / E. Scerri. — 2nd edition. — New York, NY : Oxford University Press, 2019.
- [8] **Хлопин В. Г.** Превращение элементов и периодический закон. 1941 ЖОХ, 11, 12, с. 1049–106
- [9] **Бродский А. И.** Химия изотопов / Акад. наук СССР, Отд-ние хим. наук. — 2-е перераб. и доп. изд. — М. : Изд-во Акад. наук СССР, 1957. — 595 с. : [2] л. ил.
- [10] **Michael Thoennessen** The Discovery of Isotopes — 2016. — Springer International Publishing Switzerland — 2016 P. XIII, 413 <https://doi.org/10.1007/978-3-319-31763-2>

- [11] **CIAAW** Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights (CIAAW) Publications <https://ciaaw.org/publications.htm>
- [12] **Brugmann G.** Tin isotope fingerprints of ore deposits and ancient bronze. / G. Brüggemann, D. Berger, C. Frank [et al.] In book: The tinworking landscape of Dartmoor in a European context - Prehistory to 20th century. P.103-114.
- [13] **Азимов А.** Ближний Восток. История десяти тысячелетий — М.: ЗАО Центрполиграф, 2004. — 331 с.
- [14] **Маковельский А. О.** Древнегреческие атомисты. Издательство: Изд-во АН Азербайджанской ССР ; Стр. 403 Баку, 1946.
- [15] **Кар Т.Л.** «О природе вещей» (лат. De rerum natura). / Тит Лукреций Кар / Пер. Ф. А. Петровского. — М.: Художественная литература, 1983. — 384 с. — (Библиотека античной литературы).
- [16] **Банников А. В.** История военного флота Рима и Византии (от Юлия Цезаря до завоевания крестоносцами Константинополя). / А. В. Банников, М. А. Морозов. — СПб.: Евразия, 2014. — 592 с.: ил. — ISBN 978-5-91852-078-9.
- [17] **Kazakov A. G.** Photonuclear Alchemy: Obtaining Medical Isotopes of Gold from Mercury Irradiated on Electron Accelerators. / A. G. Kazakov, J. S. Babenya, T. Y. Ekatoва [et al.] *Molecules* 2022, 27(17), 5532 <https://doi.org/10.3390/molecules27175532>
- [18] **Венецкий С. И.** Рассказы о металлах. — М.: МИСИС; Руда и Металлы, 2005. — 432 с. — ISBN 5-87623-147-9.
- [19] **Proust, J. L.** (1794 [i.e., 1797]). "Extrait d'un mémoire intitulé : Recherches sur le bleu de Prusse". *Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire Naturelle et des Arts.* 45: 334-341 (specifically, p. 341)
- [20] **Berthollet, C.-L.** Essai de statique chimique / par C.-L. Berthollet... Berthollet, Claude-Louis (1748-1822). Auteur du texte. SYNTHESE. Books. ALL. 553 page(s).
- [21] **Курнаков Н.С.** Непрерывность химических превращений вещества // УФН. 1924. Т. 4, Вып. 6. С. 339—356.
- [22] **Richter J. B.** Anfangsgründe der Stöchiometrie oder Meßkunst chymischer Elemente. Erster, Zweyter und Dritter Theil. Breßlau und Hirschberg, 1792-93
- [23] **Dalton J.** Foundations Of The Atomic Theory: Comprising Papers And Extracts By John Dalton, William Hyde Wollaston And Thomas Thomson, 1802-1808 (1911)
- [24] **Thomson Th. M.D.** A System of Chemistry. By Thomas Thomson, M.D., F.R.S.E., 3d edition, vol. iii., Edinburgh 1807, pp. 424-429 and 451-452.

- [25] **Prout W.** On the Relation between the Specific Gravities of Bodies in their Gaseous State and the Weights of their Atoms (англ.) // *Annals of Philosophy*[англ.] : journal. — Vol. 6 , 1815. — P. 321 — 330.
- [26] **Prout W.** Correction of a Mistake in the Essay on the Relation between the Specific Gravities of Bodies in their Gaseous State and the Weights of their Atoms (англ.) // *Annals of Philosophy*[англ.] : journal. — Vol. 7, 1816. — P. 111 — 113.
- [27] **Meinecke JLG.** Die chemische Meßkunst oder Anleitung, die chemischen Verbindungen nach Maß und Gewicht auf eine einfache Weise zu bestimmen und zu berechnen, auf Versuche gegründet und durch Beyspiele erläutert. Halle, Leipzig: Ruff. 1815.
- [28] **Wisniak J.** William Prout. *Educación Química* (2015) 26(2), 162-173
- [29] **Berzelius J.J.** Essay on the Cause of Chemical Proportions, and on Some Circumstances Relating to Them: Together with a Short and Easy Method of Expressing Them. *Annals of Philosophy* 2, 443-454 (1813), 3, 51-62, 93-106, 244-257, 353-364
- [30] **Wisniak J.** Jons Jacob Berzelius A Guide to the Perplexed Chemist *Chem. Educator* 2000, 5, 343-350
- [31] **Meyer L.** Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik, Verlag von Maruschke & Berendt Breslau, 1864. p. 1-154.
- [32] **Newlands John A. R.** Law of Octaves. *Chemical News* 12, 83 (Aug. 18, 1865).
- [33] **Менделеев Д.** Соотношение свойств с атомным весом элементов Д. Менделеев // *Журнал русского химического Общества*. 1. С. 60—77. Д. И. Менделеев. Избр. соч. Т. II АН СССР. ОНТИ — Гостхимтехиздат, Ленинградское отд., 1934. — С. 3—17.
- [34] **Mendeleev Dmitri** Versuche eines Systems der Elemente nach ihren Atomgewichten und chemischen Functionen / D. Mendeleev // *Journal für Praktische Chemie*. — 1869. — 106: 251.
- [35] **Meyer L.** Die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte. *Ann. Chem. Pharm. Suppl.* 7, 354–364 (1870)
- [36] **Mendeleev D.I** Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen elemente. *Ann. Chem. Pharm. Suppl.* 8, 133–229 (1872)
- [37] **Mendeleev D.I** LXIII.—the periodic law of the chemical elements. *J. Chem. Soc.* 55, 634–656 (1889)
- [38] **Менделеев Д.И.** «Основы химии». Императорская Академия наук, Санкт Петербург (1905)
- [39] **Arnesano, F., Natile, G.** Lothar Meyer's contribution to the transition between the early (1869) and later (1872) formulation of Mendeleev's periodic table. *Foundations of Chemistry* (2025) 27:341–356 <https://doi.org/10.1007/s10698-025-09553-1>

- [40] **Richards T.W.** Theodore William Richards. Atomic Weights. Nobel Prize Lecture. 1914
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1914/richards/lecture/>
- [41] **Ramsay W.** Sir William Ramsay. Nobel Prize lecture, December 12, 1904. The Rare Gases of the Atmosphere
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1904/ramsay/lecture/>
- [42] **Cederblom J.E.** Nobel Prize in Chemistry 1904. Award ceremony speech. Presentation Speech by Professor J.E. Cederblom, President of the Royal Swedish Academy of Sciences, on December 10, 1904.
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1904/ceremony-speech/>
- [43] **Thyssen P.** Pieter Thyssen and Koen Binnemans. Chapter 28 Accommodation of the Rare Earth in the Periodic Table Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 41 # 2011 Elsevier B.V. ISSN 0168-1273, DOI: 10.1016/S0168-1273(11)41001-1
- [44] **Brauner, B. B.** Brauner, 1882. Berichte 15, 115.
- [45] **Robinson A.** A. Robinson. Creating a Symbol of Science: The Development of a Standard Periodic Table of the Elements (2018). Doctoral Dissertations. 1385 <https://doi.org/10.7275/12706048>
- [46] **Чечев В. П.** Синтез элементов во Вселенной: От Большого взрыва до наших дней / В. П. Чечев, А. В. Иванчик, Д. А. Варшалович. — URSS, 2020. — 304 с.
- [47] IUPAC Periodic Table of the Elements and Isotopes.
<https://applets.kcvs.ca/IPTEI/IPTEI.html>
- [48] **Crookes W.J.** Reports of the British Association for the Advancement of Science, 55 (1886), 558–576; Journal of the Chemical Society, 53 (1888), 487–504.
- [49] **Rydberg J. R.** Untersuchungen uber das System der Grundstoffe, Lunds Univ. Arsskrift, Bd. 9, No. 18, (1913).
- [50] **Бутлеров А. М.** Об атомных весах элементов.— «ЖРФХО», 1881, т. 13, с. 175.
- [51] **Бутлеров А. М.** Заметка об атомных весах.— «ЖРФХО», 1882, т. 14, вып. 5, с. 208—212.
- [52] **Schützenberger P.** Bulletin de la Société Chimique de France [N.S.] 37, 3 1882
- [53] **Бутлеров А. М.** Основные понятия химии // А.М. Бутлеров. — Санкт-Петербург : — 1886 г, 51 с.
- [54] **Crookes W.J.** Nature, 34, 423, 1886 Trans. Chem. Soc., 53, 487, 1888; 55, 257,
- [55] **Крукс В.** О происхождении химических элементов. Перевод А.Г.Столетова. М.: Издание книжного магазина Александра Ланг. 1886

- [56] **Crookes W.J.** Elements and meta-elements.-«Journ. Chem. Soc.», 1888, v. 53, p. 487-504; 1889, v. 55, p.255
- [57] **Rydberg J. R.** Om de Kemiska Grundämnenas Periodiska System. 1885 Rydberg I. Die Gesetze der Atomgewicht Zahlen. «Bihang. till. K. Svenska Vet.-Akad. Handlingen», 1886, Bd 11, Nr. 13, S. 3-18.
- [58] **Rydberg J. R.** Elektron, der erste Grundstoff, Haken Ohlssons Press, Lund (1906)
- [59] **Pauli W.** Rydberg and the periodic system of the elements. В. Edle'n (Ed.), Proceedings of the Rydberg Centennial Conference on Atomic Spectroscopy, Royal Physiographic Society, Lund, 1955
- [60] **Электролиз** Малая советская энциклопедия (2-е издание). Ульяновская область — Яя. Источник: т. 11 (1947): Ульяновская область — Яя, стлб. 919—920 (скан)
- [61] **Davy H.** Electro-chemical Researches, on the Decomposition of the Earths; With Observations in the Metals Obtained from the Alkaline Earths, and on the Amalgam Procured from Ammonia. Philosophical Transactions of the Royal Society. — 1808 — 98: 346.
- [62] **Davy H.** An account of some new analytical researches on the nature of certain bodies, particularly the alkalis, phosphorus, sulphur, carbonaceous matter, and the acids hitherto undecomposed: with some general observations on chemical theory". Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — 1809 — 99: 39-104.
doi:10.1098/rstl.1809.0005
- [63] **Brande W.T.** A Manual of Chemistry: Containing the Principal Facts of the Science, Arranged in the Order in which They are Discussed and Illustrated in the Lectures at the Royal Institution of Great Britain, William Thomas Brande and William James MacNeven, — 1821, 2nd Ed., Vol. 2, p. 57
- [64] **Bunsen R.** "Ueber eine neue Construction der galvanischen Säule". Annalen der Chemie und Pharmacie. — 1841 — 38 (3): 311-313.
doi:10.1002/jlac.18410380306
- [65] **Moissan H.** Action d'un courant électrique sur l'acide fluorhydrique anhydre (фр.) // Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences[англ.]. — 1886. — Vol. 102. — P. 1543-1544
- [66] Presentation Speech by Professor P. Klason, President of the Royal Swedish Academy of Sciences, on December 10, 1906
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1906/ceremony-speech/>
- [67] **Faraday M.** On Electrical Decomposition. Philosophical Transactions of the Royal Society. — 1834 — 124: 77-122.
doi:10.1098/rstl.1834.0008.

- [68] **Perrin J.B.** Jean Baptiste Perrin. Nobel Lecture, December 11, 1926. Discontinuous Structure of Matter. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1926/perrin/lecture/>
- [69] **Баженов А.Н.** Простое введение в интервальный анализ без теорем и доказательств <https://shop.rcd.ru/catalog/intervalnyy-analiz-i-ego-prilozheniya/20018/>
- [70] **Музыченко Я.Б.** История оптики. Часть I. Визирные системы древности. Учебное пособие. / Музыченко Я.Б., Слободянюк С.В., Стафеев С.К., Томилин М.Г. — СПб:СПбГУ ИТМО, — 2009. — 104с.
- [71] **Стафеев С.К.** Стафеев С.К., Томилин М.Г. Пять тысячелетий оптики: Античность. 2010. 528 с.
Стафеев, М.Г. Томилин История оптики Часть 1. Визирные системы древности - Санкт-Петербург: 2009. - 104 с.
- [72] **Herschel W.** Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the Sun. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — 1800 — 90: 284–292.
doi:10.1098/rstl.1800.0015
- [73] **Herschel W.** Experiments on the Solar, and on the Terrestrial Rays that Occasion Heat; With a Comparative View of the Laws to Which Light and Heat, or Rather the Rays Which Occasion Them, are Subject, in Order to Determine Whether they are the Same, or Different. Part II. By William Herschel, LL. D. F. R. S. (pp. 437-538)
- [74] **White J. R.** Herschel and the Puzzle of Infrared. Issue May-June 2012 Volume 100, Number 3 Page 218
DOI: 10.1511/2012.96.218
- [75] **Ritter J.W.** Von den Herren Ritter und Böckman. Annalen der Physik (in German). — 1801 — 7 (4): 527.
- [76] **Newton I.** Opticks: or, A Treatise of the Reflexions, Refractions, Inflexions and Colours of Light. 1704
- [77] **Ньютон И.**
И. Ньютон, И. Ньютон, “I. Новая теория света и цветов”, УФН, 7:2 (1927), 124–134
И. Ньютон, “II. Одна гипотеза, объясняющая свойства света, изложенные в нескольких моих статьях”, УФН, 7:2 (1927), 135–158
- [78] **Wollaston W.H.** A method of examining refractive and dispersive powers, by prismatic reflection. In: Philosophical Transactions of the Royal Society. Band 92. London 1802, S. 365–380
- [79] **Fraunhofer J.** Bestimmung des Brechungs- und des Farbenzerstreuungsvermögens verschiedener Glasarten, in Bezug auf die Vervollkommnung achromatischer Fernröhre. In: Denkschriften der königlichen Akademie

der Wissenschaften zu München für die Jahre 1814 und 1815. Band 05. München 1815, S. 193–226

- [80] **Fraunhofer J.** Neue Modifikation des Lichtes durch gegenseitige einwirkung und Beugung der Strahlen und Gesetze derselben.—Denkschrift der K. Akademie zu München 8, pp. 1–76 (1821–1822).
- [81] **Шпольский Э. В.** Столетие спектрального анализа // УФН. — 1959. — Т. 69, № 12. — С. 657–678.
- [82] **Talbot H.H.F.** Facts Relating to Optical Science, № 1, Phil. Mag. (3) 4, pp. 112–114 (1835).
- [83] **Swan W.** On the prismatic Spectra of flames of compounds of carbon and hydrogen.—Edinb. Trans. 21, III, pp. 411 (1857).
- [84] **Foucault L.** Note sur la lumiere de l'arc voltaique, Ann. de chim. et de phys.(3) 68, pp. 476–478 (1849).
- [85] **Kirchhoff G.** "Ueber die Fraunhofer'schen Linien"(On Fraunhofer's lines), Monatsbericht der Königlich Preussische Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Monthly report of the Royal Prussian Academy of Sciences in Berlin), — 1859 — 662–665.
- [86] **Kirchhoff G.** "Ueber das Sonnenspektrum"(On the sun's spectrum), Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg (Proceedings of the Natural History / Medical Association in Heidelberg), — 1859 — 1 (7) : 251–255.
- [87] **Kirchhoff G.** "Ueber das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht"[On the relation between the emissive power and the absorptive power of bodies towards heat and light]. Annalen der Physik. — 1860 — 185 (2): 275–301. doi:10.1002/andp.18601850205.
- [88] **Stefan, J.** "Über die Beziehung der Wärmestrahlung und der Temperatur," Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Mathematische-Naturwissenschaftliche Classe Abteilung — 1879 — II, 79, pp.391-428.
- [89] **Kirchhoff G.** Kirchhoff, G.; Bunsen, R. (1860). "Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen"[Chemical analysis by spectral observations]. Annalen der Physik und Chemie. 2nd series (in German). — 1860 — 110 (6): 161–189. doi:10.1002/andp.18601860602. Kirchhoff, G.; Bunsen, R. "Chemical analysis by spectrum-observations". Philosophical Magazine. 4th series. — 1860 — 20 (131): 89–109. doi:10.1080/14786446008642913.
- [90] **Kirchhoff G.** Kirchhoff G., Bunsen R. Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen (нем.) // Annalen der Physik und Chemie. — 1861.— Bd. 189, Nr. 7. — S. 337–381. — doi:10.1002/andp.18611890702.

- [91] **Kirchhoff G.** Zur Geschichte der Spectral-Analyse und der Analyse der Sonnenatmosphäre (Об истории спектрального анализа и анализе солнечной атмосферы) *Annalen der Physik*, vol. 194, Issue 1, pp.94-111
- [92] **Lockyer N.** Lockyer N., Francland E. Recherches sur les spectres gazeux dans leurs rapports avec l'étude de la constitution du soleil. - «*Compt. rend.*», 1869, v. 68, p. 420.
- [93] **Lockyer N.** *Chemistry of the Sun.* — London, New York, Macmillan and Co. — 1887, p. 487.
<https://archive.org/details/chemistryofsun00lock>
- [94] **Crookes W.** Crookes, William (May 18, 1861) "Further remarks on the supposed new metalloid," *Chemical News*, vol. 3, p. 303
Crookes, William (June 19, 1862) "Preliminary researches on thallium," *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 12, pages 150—159.
Lamy, A. (May 16, 1862) "De l'existence d'un nouveau métal, le thallium," *Comptes Rendus*, vol. 54, pages 1255—1262.
- [95] **Lecog de Boisbaudran** *Spectres Lumineux. V. 1.* Paris: Gauthier-Villars, Imprimeur-Libraire, 1874.
- [96] **Lecog de Boisbaudran** Caractères chimiques et spectroscopiques d'un nouveau métal, le Gallium, découvert dans une blende de la mine de Pierrefite, vallée d'Argeles (Pyrénées).- «*Compt. rend.*», 1875, v. 81, p. 493-495.
- [97] **Marignac Ch.** Sur l'ytterbine, nouvelle terre contenue dans la gadolinite.- «*Compt. rend.*», 1878, v. 87, p. 578-581.
- [98] **Zeeman P.** Over den invloed eener magnetisatie od den aard van het door een stof uitgezonden licht [1896-1897]. - «*Amsterdam Akad. Versl.*», 1897, Bd 5, S. 181-184, 242-248.
- [99] **Balmer I.** Notiz über die Spectrallinien des Wasserstoff.- «*Ann. Phys. Chem.*», 1885, Bd 25, S. 80-86.
- [100] **Rydberg, J. R.** Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques. (Kungliga vetenskapsakademiens handlingar; Vol. 23, No. 11). Kungliga Vetenskapsakademien.
Rydberg I. On the structure of line-spectra of the chemical elements.- «*Phil. Mag.*», 1890, v. 29, p. 331.
- [101] **Kayser H., Runge C.** Kayser H., Runge C. Ueber die Spectren der Elemente I. *Abh. Akad. Wiss. Berlin III.* (1888)
Kayser H., Runge C. Ueber die Spectren der Elemente II; Ueber die im galvanischen Lichtbogen auftretenden Bandenspectren der Kohle. *Abh. Akad. Wiss. Berlin I; Ann. Phys. Lpz.* (3), 38, 80 (1889);
Kayser H., Runge C. Ueber die Spectren der Elemente III; Ueber die Spectren der Alkalien. *Abh. Akad. Wiss. Berlin I; Ann. Phys. Lpz.* (3), 41, 302 (1890);

- Kayser H., Runge C. Ueber die Spectren der Elemente IV: Ueber den Ursprung des Banden- und Linienspectrums der Elemente der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe / *Annalen der Physik* 42 310 (1891);
- Kayser H., Runge C. Ueber die Spectren der Elemente V; Ueber die Spectra von Kupfer, Silber und Gold. *Abh. Akad. Wiss. Berlin III*; *Ann. Phys. Lpz.* (3), 46, 225 (1892);
- Kayser H., Runge C. Ueber die Spectren der Elemente VI; Ueber die Spectren von Aluminium, Indium und Thallium. *Abh. Akad. Wiss. Berlin III*; *Ann. Phys. Lpz.* (3), 48, 126. (1892);
- Kayser H., Runge C. Ueber die Spectren der Elemente V II; Ueber die Spectra von Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismuth. *Abh. Akad. Wiss. Berlin III*; *Ann. Phys. Lpz.* (3), 52, 93. (1893).
- [102] **Pashen F., Runge C.** Paschen F. Ueber die Bogen- und Funkenspectra der Elemente / *Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie* 1897 60, 712. Runge C. Über die Differentiation empirischer Functionen 1897 *Zeitschrift für Mathematik und Physik* vol.42 p.205-218.
- [103] **Ritz, W.** Zur Theorie der Serienspektren; Inaug. Diss., *Annalen der Physik*, 12, 264-310, 1903.
- [104] **Ritz, W.** Über das Spektrum von Kalium *Annalen der Physik*, 12, 444-446, 1903.
- [105] **Ritz, W.** Magnetische Atomfelder und Serienspektren, *Annalen der Physik*, 25, 660, 1908.
- [106] **Ritz, W.** On a New Law of Series Spectra *Astrophysical Journal*, vol. 28, p.237 October 1908
DOI: 10.1086/141591
- [107] **Ritz, W.** *Gesammelte Werke (Collected Works)*, Paris (1911).
- [108] On the Rydberg-Ritz Formula in Quantum Mechanic R. Jastrow *Physical Review* Vol 73 No 1 p.60-67
DOI: 10.1103/PhysRev.73.60
- [109] Walther Ritz's theoretical work in spectroscopy, focussing on series formulae', in: Jean-Claude Pont (ed.) *Le Destin Dououreux de Walther Ritz, physicien théoricien de génie (= Proceedings of the International Conference in Honor of Walther Ritz's 100th Anniversary)*, Sion, Switzerland: Publications de l'Archive du Canton de Valais, 2012, 129-156.
- [110] **Sommerfeld A.** Zur Theorie der Balmerschen Serie. / *München. Ber. Akad.* 425-460 (1915)
<https://publikationen.badw.de/de/003395521>
- [111] **Pashen F.** Zur Kenntnis ultraroter Linienspektren. I. (Normalwellenlangen bis 27000 A.-E.) *Annalen Der Physik* Volume 332, Issue13, Pages 537-570 1908
<https://doi.org/10.1002/andp.19083321303>

- [112] **El'yashevich M. A.** El'yashevich, M A; et al. (1990). "Rydberg and the development of atomic spectroscopy". *Usp. Fiz. Nauk* 160,141-165 (December 1990).
- [113] **El'yashevich M. A.** El'yashevich, M A; et al. (1995). "Walter Ritz as a theoretical physicist and his research on the theory of atomic spectra". *Physics-Uspexhi.* 38 (4): 435-455. doi:10.1070/PU1995v038n04ABEH000083.
- [114] **Kramida, A.** Kramida, A.; Ralchenko, Yu.; Reader, J.; NIST ASD Team (2024). "NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.12)". National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. doi:10.18434/T4W30F.
- [115] **NIST** NIST Atomic Spectra Database Lines Form
https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [116] **Merz J.T.** A history of European thought in the nineteenth century (2). W. Blackwood and sons, 1912, pp. 189-190. <https://doi.org/10.5962/bhl.title.18867>
- [117] **Muller F.** MÜLLER F. Johann Wilhelm Hittorf and the material culture of nineteenth-century gas discharge research. *The British Journal for the History of Science.* 2011; 44(2):211-244. doi:10.1017/S0007087410001329
- [118] **Hittorf J.W.** Julius Plücker, Johann Wilhelm Hittorf. On the spectra of ignited gases and vapours with especial [sic] regard to the different spectra of the same elementary gaseous substance Verlag von Johann Ambrosius Barth, 1904 P. 39
- [119] **Hittorf I.** Über die Elektrizitätstellung der Gase. — <Annalen der Physik>., 1869, Bd 1, S. 136-157.
- [120] **Goldstein E.** Goldstein E. Über eine noch nicht untersuchte Strahlungsform an der Kathode, induktierer Entladungen. - «Berlin. Sitzungsber.», 1886, Bd 39, S. 691-699.
- [121] **Thomson J. J.** Cathode rays.- «Phil. Mag.», ser.5, 1897, v. 44, p. 293-316.
- [122] **Lenard P.** PNobel Prize lecture. On Cathode Rays. Nobel Lecture, May 28, 1906
<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1905/lenard/lecture/>
- [123] **Roentgen W.** Über eine neue Art von Strahlen.- «Sitzungsber. Würzburger phys.-med. Ges.», December 28, 1895.
- [124] **Roentgen W.** (January 23, 1896). "On a New Kind of Rays". *Nature.* 53 (1369): 274-276.
- [125] **Wiechert E.** Über das Wesen der Elektrizität.-«Schriften der phys.-ökon. Ges. Königsberg», 1897, Jg. 38, Sitzungsberichte, S. 3-12. Experimentelles über die Kathodenstrahlen Schriften der Physikalisch-Ökonomischen Gesellschaft zu Königsberg, Volume 38, pp. 12-16

- [126] **Wien W.** Die electrostatischen der Kathodenstrahlen.- «Verh. Berl. Phys. Ges.», 1897, Bd 16, S. 165–172.
- [127] **Wien W.** Ann. Physik 65, 440 (1898)
- [128] **Thomson J. J.** On the masses of the ions in gases at low pressure.- «Phil. Mag.», 1899, ser. 5, v. 48, p. 547-567.
- [129] **Schumann V.** VON DEN LICHTSTRXEILEN KLEINSTER WELLEN LANGE. SCIENCE. — 1892 — Vol XX. No 506. p.216-217
- [130] **Lyman T.** Astrophysical Journal, Vol. XIX, No. 4, 1904. 2 Physical Review, Vol. XVI, No. 5, 1903.
- [131] **Lyman T.** Memoirs of the American Academy of Arts and Sciences , Feb., 1906, New Series, Vol. 13, No. 3, The Spectrum of Hydrogen in the Region of Extremely Short Wave-Length (Feb., 1906), pp. 125-146
- [132] **Lyman T.** (1914). "Victor Schumann". The Astrophysical Journal. — 1914 — 38 (1): 1–4. doi:10.1086/142050.
- [133] **Lyman T.** Spectroscopy of extreme ultra-violet (1914). / Kessinger Publishing LLC — 2008 — ISBN-10:0548912734 — P. 144.
- [134] **Lyman T.** The Extension of the Spectrum beyond the Schumann Region. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol. 1, No. 6 (Jun. 15, 1915), pp. 368-371 URL: <https://www.jstor.org/stable/83381>
- [135] **Millikan R.** The Extension of the Ultra-Violet Spectrum. Astrophysical Journal — 1920 — Vol. 52, p.47-64. doi:10.1086/142558
- [136] **Millikan R.** The Further Extension of the Ultra-Violet Spectrum and the Progression with Atomic Number of the Spectra of Light Elements. / Proc. Natl. Acad. Sci. (PNAS) USA — 1921 — 7 (10) 289-294 doi:10.1073/pnas.7.10.289
- [137] **Planck M.** Sur Theorie des Gesetzes der Energiverteilung im Normalspectrum. (К теории закона распределения энергии в нормальном спектре) — «Verh. Disch. phys. Ges.», 1900, Bd 2, S. 237-245.
- [138] **Planck M.** The Genesis and Present State of Development of the Quantum Theory. Nobel Prize lecture. June 2, 1920 <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1918/planck/lecture/>
- [139] **Планк М.** Избранные труды. Термодинамика. Теория излучения и квантовая теория. Теория относительности. Статьи и речи. М., «Наука», 1975, 788 с.
- [140] **Sommerfeld A.** Atombau und Spektrallinien. (Первое издание 1919 г.) — 7 Auf. — Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn, 1950. — Bd. 1. Русский перевод: А. Зоммерфельд. Строение атома и спектры. — М.: Гостехиздат, 1956. — Т. 1.

- A. Sommerfeld. Atombau und Spektrallinien. — 2. Aufl. — Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn, 1951. — Bd. 2. Русский перевод: А. Зоммерфельд. Структура атома и спектры. — М.: Гостехиздат, 1956. — Т. 2.
- [141] **Piguet C.** Set Aside when Building the Periodic Table 150 Years ago, are Rare Earths any better considered by Chemists in the 21 st Century? In: *Chimia*, 2019, vol. 73, n° 3, p. 165–172. doi: 10.2533/chimia.2019.165
- [142] **Budzikiewicz H.** *Mass Spectrom. Rev.* 2006 Jan-Feb;25(1):146-57. Mass spectrometry and isotopes: a century of research and discussion Herbert Budzikiewicz, Ronald D Grigsby
DOI: 10.1002/mas.20061
- [143] **Баженов А.Н.** Обобщение коэффициента Жаккара для анализа данных с интервальной неопределённостью // Баженов А.Н., Тельнова А.Ю. *Измерительная техника.* — 2022. — № 12. — С. 12-19.
- [144] **Баженов А. Н.** Интервальные арифметики и прослеживаемость изотопной подписи : учеб. пособие. — СПб., 2023. — С. 119. URL: <https://elib.spbstu.ru/dl/5/tr/2023/tr23-167.pdf/info>.
- [145] **Шарый С.П.** Конечномерный интервальный анализ. Издательство XYZ. Новосибирск – 2026. 673 стр.
- [146] **Шарый С.П.** Методы восстановления дробно-линейных зависимостей по данным с интервальной неопределенностью. / С.П. Шарый , Е.П. Пашкина. *Вычислительные технологии.* 2024; 29(2):35–61.
DOI:10.25743/ICT.2024.29.2.004.
- [147] **Баженов А. Н., Жилин С. И., Кумков С. И., Шарый С. П.** Обработка и анализ интервальных данных. — М.; Ижевск: Ин-т компьютер. исслед., 2024. 356 с
- [148] **Ферми Э.** Ядерная физика : пер. с англ. / Э. Ферми. - Москва : Изд-во иностр. литературы, 1951. - 343 с. : рис., табл. - Библиогр.: с. 340-341. - Пер. изд. : *Nuclear physics* / E. Fermi. - Chicago, 1950.
- [149] **Баженов А. Н.** Мультиинтервалы в интервальном анализе. Интервальная мода и мультимода: учебное пособие. / Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого — Санкт-Петербург, 2024 — с. 61
DOI:10.18720/SPVPU/5/tr24-100
- [150] **Баженов А. Н.** Внутренние и внешние оценки в анализе данных. Твинны и твинная регрессия: учебное пособие. / А.Н.Баженов, Т.О.Яворук. Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого — Санкт-Петербург, 2024 — с. 76
DOI:10.18720/SPVPU/5/tr24-155
- [151] **Журавлев А. Ю.** Сотворение Земли. Как живые организмы создали наш мир / А. Ю. Журавлев. — М. : Альпина Паблишер. — 514 с.

- [152] **Richards B.H.** Richards, Baxter, Hinrichsen et al. Zur Festsetzung der Atomgewichte. Fresenius, Zeitschrift f. anal. Chemie 41, 139–140 (1902). <https://doi.org/10.1007/BF01370337> V. Atomgewichte Der Elemente

Предметный указатель

- F , постоянная Фарадея, 63
 N_A , постоянная Авогадро, 64
 R , постоянная Ридберга, 76, 126
X-лучи, Рентгеновские лучи, 84
 σ , постоянная
 Стефана-Больцмана,
 126
 h , постоянная Планка, 126
«Великое Делание» (Magnum
 Opus), 16
«бронзовый век», 13
«железный век», 13
«медный век», 13
«философский камень», 16
- Н-альфа, 80
- Новое время, 18
аддитивность, 57
азот, 18
алхимия, 15
алюминий, 38
аргон, 46, 56, 116, 117
атом, 14
атомная гипотеза, 6, 14
атомная единица массы, Да, 28
атомный вес, средний, 51
база данных NIST Atomic Spectra
 Database, 115
барий, 18, 63
- бериллий, 18
бертоллиды, 21
благородные газы, 46
бор, 29, 38, 63
бром, 38
вакуумный ультрафиолет, VUV,
 88
валентные электроны, 49
ванадий, 38
вещества переменного состава, 22
взятие точной нижней грани и
 точной верхней грани
 относительно
 включения, 99
висмут, 15
внешняя оценка интервальной
 выборки, 119
внутренняя оценка интервальной
 выборки, 119
водород, 18
вольфрам, 18
гадолиний, 76
галлий, 46, 63, 75
галогены, 62
гамма-лучи, 84
гафний, 46
гелий, 46, 56, 74, 116
германий, 46, 56
гипотеза Праута, 29

главная серия, Principal series, 77
 главное квантовое число, 78
 гольмий, 76
 дальтониды, 21
 дефект массы, 57
 диаграмма рассеяния, 113, 114
 диспрозий, 76
 дифракционная решетка, 69
 диффузная, первая побочная
 серия, Diffuse series, 77
 дуализация, 100
 европий, 76
 железо, 13
 закон Кирхгофа, 70
 закон кратных отношений, 20, 23
 закон октав, 40
 закон постоянства состава, 20
 законом постоянства состава
 вещества, 21
 законы спектроскопии Киргофа,
 72
 законы электролиза, 63
 золото, 13
 излучение черного тела, 70, 126
 изобары, 47, 118
 изотопная подпись, 51, 129
 изотопы, 50
 индекс Жаккара, 101, 113
 индий, 38
 интервал, 97
 интервальная арифметика
 Каухера, 100
 интервальная арифметика
 классическая, 99
 интервальная выборка, 119
 интервальная статистика, 100
 интервальный анализ, 97
 инфракрасные лучи, 65
 иод, 38
 ионная оптика, 88
 иридий, 29, 38
 иттербий, 76
 иттрий, 18
 йод, 29
 кадмий, 38
 калий, 29, 38, 63, 117
 кальций, 29, 38, 63, 117
 каналовые лучи, 83
 капельная модель ядер, 93
 капельная модель ядра, 92
 катодные лучи, 82
 кислород, 18
 классическая интервальная
 арифметика, 99
 кобальт, 18
 комбинационный принцип Ритца,
 78
 комиссия по изотопным
 распространённым и
 атомным весам,
 CIAAW, 109
 коридор совместных
 зависимостей, 102
 короний, 60
 кремний, 38
 криптон, 46, 56, 116
 ксенон, 46, 116
 лантан, 38
 лантаноиды, 47
 линии поглощения Фраунгофера,
 69, 111
 линия Лайман-альфа, 90
 литий, 38
 магические числа, 50
 магний, 29, 38, 63
 марганец, 18
 масс-спектрометрический анализ,
 64
 масс-спектрометрия, 88
 медь, 13
 мета-элементы Крукса, 55
 мода интервальной выборки, 120
 молибден, 18
 мультиинтервалы, 112

мультимодальная выборка, 120
мышьяк, 15
натрий, 29, 38, 63
небулий, 60
неодим, 48, 76
неолит, 13
неолитическая революция, 13
неон, 46, 56, 116
неправильный интервал, 100
несовместная выборка, 100
неэлементарность атомов, 52
никель, 18
ниобий, 29, 38
оболочечная модель ядра, 108
олово, 13
опыты Кирхгофа и Бунзена, 71
осмий, 29, 38
основной закон спектроскопии, 78
палладий, 29, 38
парадокс Демиденко, 114
периодическая таблица
 Менделеева, 40
платина, 18
получение золота из ртути, 16
правило Щукарева-Маттауха, 118
правильный интервал, 100
празеодим, 76
принцип детального равновесия,
 70
принцип соответствия, 99
прогнозный интервал, 103
прометий, 47, 48, 51
простые вещества Лавуазье, 19
протон, 87

радиус интервала, 98
распознающие функционалы, 107
редкоземельные элементы, 47
резкая, вторая побочная серия,
 Sharp series, 77
рений, 46
родий, 29, 38
ртуть, 13

рубий, 38
рутений, 38
самарий, 48, 76
свинец, 13
селен, 38
сера, 13, 117
серебро, 13
середина интервала, 98
серия Бальмера, 79, 113
серия Лаймана, 89, 114
серия Пашена, 79
сильное условие, 117
скандий, 46, 76
слабое условие, 117
совместная выборка, 100
спектральный анализ, 64
спектры Гершеля, 65
спектры Шумана, 89
стандартный образец РУС-2, 111
стехиометрическое соединение, 22
стехиометрия, 22
стронций, 18, 63
сурьма, 13
таллий, 38
тантал, 29, 38
твин, 119
теллур, 18
тербий, 38
термы, 78
технеций, 46, 47, 51
титан, 18
торий, 38
трансмутация, 16
трубка (вакуумная лампа)
 Гейслера, 82
трубки Крукса-Хитторфа, 83
тулий, 76
углерод, 13
ультрафиолетовые лучи, 67
унимодальная выборка, 120
упаковочный коэффициент, 57
уран, 18

установка Гершеля, 65
фильтр Вина, 87
формула Бальмера, 76
формула Вайцзеккера, 92
формула Ридберга, 76
формула Ритца, 114
фосфор, 15
фтор, 63
химические элементы, открытые
 до 1815 г., 29
химические элементы, открытые
 до XIX в., 19
химические элементы, открытые
 до Нового времени, 16
химические элементы, открытые
 до гипотезы
 Менделеева, 37
химические элементы, открытые
 до н.э., 13
химические элементы, открытые
 электролизом и
 спектральным анализом
 в XIX в., 80
хлор, 18, 63, 117
хром, 18
цезий, 38
церий, 29, 38
цинк, 13
цирконий, 18, 46
частично упорядоченное
 множество, 98
частичный порядок, 98
частота моды, 120
четыре элемента античной
 натурфилософии, 15
чёрное тело, 70
ширина интервала, 98
электролиз, 37, 61
электролитическая ячейка, 62
электрон, 83
электронная оболочка атома, 49
электронный захват, 117
элементарная группа Крукса, 55
элементарные подынтервалы
 измерений, 120
энергия связи, 57
эрбий, 38
эффект Зеемана, 76
ядерные оболочки, 50
ячейка Бунзена, 62