

Переходные точки элементарных веществ в логарифмической температурной шкале.

Как известно, Кельвин в своем общеизвестном построении термодинамической абсолютной шкалы температур исходил из отношения

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}, \quad \dots \dots \dots \dots \quad (1)$$

вытекающего из теоремы Карно:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \dots \dots \dots \dots \quad (2)$$

В таком определении температуры подчеркивается связь между теплосодержанием и абсолютной температурой вещества, в первую очередь, идеального газа.

Так как, с другой стороны, на основании известного соотношения

$$K = \frac{3}{2} R T, \quad \dots \dots \dots \dots \quad (3)$$

где K — кинетическая энергия грамм-молекулы газа, а R — универсальная газовая постоянная, температура газа определяется кинетической энергией поступательного движения его частиц, то естественным сделается оценивать увеличение температуры газа отношением его кинетических энергий, а не обычной разностью температур.

Если газ ранее имел температуру T_1 , а теперь имеет температуру T_2 , причем $T_2 > T_1$, то естественно указывать, во сколько раз газ увеличил свою температуру, исходя из соотношения

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{K_2}{K_1} \quad \dots \dots \dots \dots \quad (4)$$

очевидно, вытекающего из (3).

При графическом изображении тепловых процессов возможно воспользоваться логарифмической шкалой температур, причем из (4) имеем

$$\log T_2 - \log T_1 = \log \frac{K_2}{K_1},$$

т. е. логарифм числа, указывающего, во сколько раз увеличилась энергия газа, равняется приращению логарифма абсолютной температуры.

Построим такую логарифмическую шкалу температур, пользуясь обыкновенными десятичными логарифмами. Один градус Кельвина будет

тогда изображен нулем и явится начальной точкой нашей шкалы (черт. 1), $10^{\circ} K$ изобразится отрезком равным единице, что даст нам масштаб дальнейшего построения; температура в $100^{\circ} K$ изобразится точкой 2, $1000^{\circ} K$ — точкой 3 и т. д.

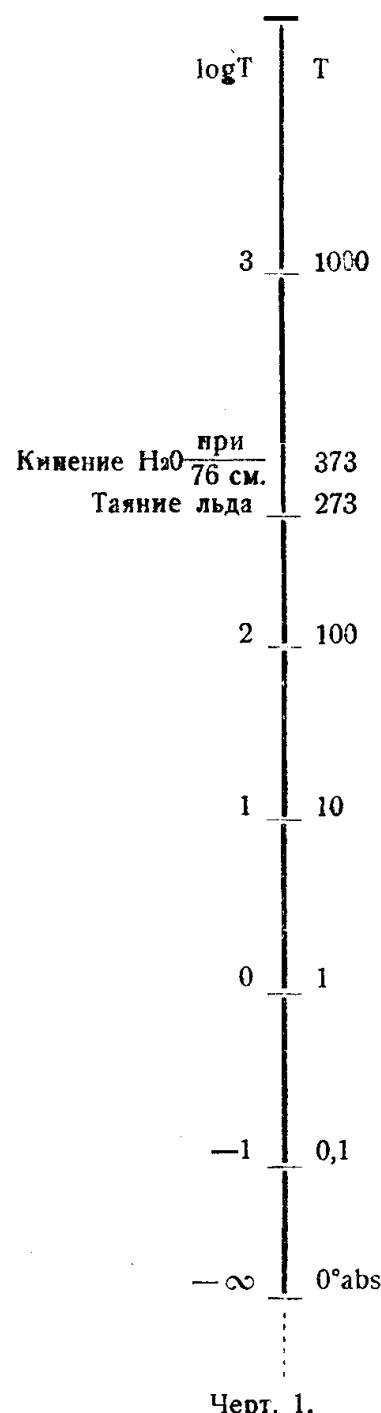
Любопытно, как при таком изображении ярко представляется „недостижимость“ абсолютного нуля, или, точнее выражаясь, практические трудности достижения низких температур, известные нам из исторических данных по этому вопросу. Для того чтобы достичь абсолютного нуля нужно отойти вниз от нуля логарифмической шкалы на бесконечно большое расстояние. Спуститься до $0^{\circ} 1$ — значит сойти от этого нуля вниз на такой же отрезок как от 1000° до 100° . Иначе говоря, энергия идеального газа при переходе от $0,1^{\circ} \text{abs}$ до 1°abs возрастает во столько же раз, как и при переходе от 100°abs до 1000°abs .

Как в этой шкале узок интервал, отделяющий постоянные точки Цельсиея термометра; как развенчивается достижение высоких температур! Температура солнца (са 10000°) настолько же выше температуры плавления меди (са 1000°), насколько эта последняя выше температуры столь обычного в научном обиходе жидкого воздуха (са 100°abs).

Мне показалось не безинтересным сопоставить в данной шкале основные температурные даты, известные для химических элементов (точку плавления, кипения при нормальном давлении и критическую температуру), связав их с порядковым числом, определяющим положение элемента в Менделеевской системе, в результате чего получилась прилагаемая таблица. (Табл. см. стр. 86—88).

Чтобы сделать обозрение таблицы наглядным и поучительным, я представил табличный материал в виде прилагаемой диаграммы.

Для этого я поместил ось порядковых чисел перпендикулярно к логарифмической температурной шкале и наносил в вертикальном направлении значения логарифмов температур плавления, кипения при нормальном давлении и критической, поскольку эти данные имеются в научной литературе¹⁾.



Черт. 1.

¹⁾ Данные взяты из „Справочника технич. энциклопедии“ т. I, стр. 125—129. М. 1927.

Наиболее полными, по состоянию наших знаний, представляются данные по температурам плавления. Менее достоверны, по понятным причинам, для большего числа тугоплавких элементов данные о температурах их кипения.

		Абс. т-ра плавл. T_f	$\log T_f$	ΔT_f	Абс. т-ра кип. при норм. давл. T_d	$\log T_d$	ΔT_d	Абс. крит. т-ра T_k	$\log T_k$	ΔT_k	Разность логарифмов		
											$\log T_d - \log T_f$	$\log T_k - \log T_f$	$\log T_k - \log T_d$
1	H	14,1	1,1492	—	20,5	1,3118	—	33,3	1,5224	—	0,1626	0,3732	0,2106
2	He	1	0,0000	—	4,3	0,6335	—	5,3	0,7243	—	0,6335	0,7243	0,0908
3	Li	459,2	2,6620	—	1473,2	3,1683	—	—	—	—	0,5063	—	—
4	Be	1623,2	3,2104	—	1773,2	3,2488	—	—	—	—	0,0384	—	—
		+10	+27	0,2000	+50	+119	0,2019	—	—	—	—	—	—
5	B	2573,2	3,4104	—	2823	3,4507	—	—	—	—	0,0403	—	—
		+50	+65	0,1662	+10	+22	0,1999	—	—	—	—	—	—
6	C	3773,2	3,5766	—	4473	3,6506	—	—	—	—	0,0740	—	—
		+50	—	—	+50	+50	-1,7619	—	—	—	—	—	—
7	N	63,3	1,8014	—	77,4	1,8887	—	126,1	2,1007	—	0,0873	0,2993	0,2120
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	O	57,8	1,7619	—	90,2	1,9552	—	154,4	2,1886	—	0,1933	0,4267	0,2334
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	F	50,2	1,7007	—	86,2	1,9355	—	—	—	—	0,2348	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	Ne	24,53	1,3897	—	27,3	1,4362	—	44,5	1,6484	—	0,0465	0,2587	0,2122
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	Na	370,7	2,5690	—	1152	3,0615	—	—	—	—	0,4925	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	Mg	924,2	2,9658	—	1383,2	3,1409	—	—	—	—	0,1751	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	Al	933,2	2,9700	—	2073,2	3,3166	—	—	—	—	0,3466	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	Si	1693	3,2287	—	2873,2	3,4584	—	—	—	—	0,2297	—	—
		+5	—	—	+50	+50	+0,1418	—	—	—	—	—	—
15	P (желтый)	317,3	3,5015	—	553,2	2,7429	—	—	—	—	0,2314	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	S	386,0	2,5866	0,0851	717,8	2,8560	—	—	—	—	0,2694	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2659	—	—
17	Cl	171,6	2,2345	—	268,6	2,4291	—	417,2	2,6204	—	0,1946	0,3859	0,1913
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	A	84,0	1,9243	—	90,2	1,9552	—	150,8	2,1783	—	0,0309	0,2540	0,1831
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	K	335,5	2,5256	—	1033,2	3,0149	—	—	—	—	0,4893	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	Ca	1083	3,0346	—	1443	3,1593	—	—	—	—	0,1247	—	—
		—	—	—	+5	+5	+0,2677	—	—	—	—	—	—
21	Sc	1473	3,1682	—	2673,2	3,4270	—	—	—	—	0,2588	—	—
		+10	—	+0,1484	+50	+50	+0,0879	—	—	—	—	—	—
22	Ti	2073	3,3166	—	3273	3,5149	—	—	—	—	0,1983	—	—
		+5	—	-0,0192	—	—	-0,0000	—	—	—	—	—	—
23	V	1983	3,2974	—	3273	3,5149	—	—	—	—	0,2175	—	—
		+10	—	-0,0212	+100	+100	-0,1217	—	—	—	—	—	—
24	Cr	1888,2	3,2762	—	2473	3,3932	—	—	—	—	0,1170	—	—
		+1	—	-0,0907	+50	+50	-0,0561	—	—	—	—	—	—
25	Mn	153	3,1855	—	2173	3,3371	—	—	—	—	0,1516	—	—
		+10	—	+0,0717	+50	+50	+0,1778	—	—	—	—	—	—
26	Fe	1808	3,2572	—	3273	3,5149	—	—	—	—	0,2577	—	—
		+1	—	-0,0135	+50	+50	-0,0134	—	—	—	—	—	—
27	Co	1753	3,2437	—	3173	3,5015	—	—	—	—	0,2578	—	—
		—	—	-0,0070	+50	+50	-0,0000	—	—	—	—	—	—
28	Ni	1725	3,2367	—	3173	3,5015	—	—	—	—	0,2648	—	—
		—	—	-0,1045	+50	+50	-0,0909	—	—	—	—	—	—

		Абс. гра пплавл. T_f	$\log T_f$	ΔT_f	Абс. т-ра кип. при норм. давл. T_d	$\log T_d$	ΔT_d	Абс. крит. т-ра T_k	$\log T_k$	ΔT_k	Разность лога- рифмов		
											$\log T_d - \log T_f$	$\log T_k - \log T_f$	$\log T_k - \log T_d$
29	Cu	1356	3,1322	—	2573 +50	3,4104	—	—	—	—	0,2782	—	—
30	Zn	692,6	2,8401	—	1180	3,0719	—	—	—	—	0,2318	—	—
31	Ga	302,9	2,4813	—	1873 +100	3,2720	—	—	—	—	0,7912	—	—
32	Ge	1231,7	3,0904	+0,0541 —	4000 +100	3,5991	—	—	—	—	0,5087	—	—
33	As	1087	3,0363	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
34	Se	493	2,6930	—	081,0	2,9827	—	—	—	—	0,2897	—	—
35	Br	266	2,4249	—	331,0	2,5210	—	—	575	2,7597	—	0,0961	0,3348
36	Kr	104,2	2,0179	—	121,4	2,0842	—	—	209,1	2,3201	-0,4396	0,2387	0,2359
37	Rb	311,7	2,4938	—	973,2	2,9882	—	—	—	—	0,4944	—	—
38	Sr	1073	3,0306	—	1423	3,1532	—	—	—	—	0,1226	—	—
39	Y	1763	3,2462	—	2773 +100	3,4230	—	—	—	—	0,1768	—	—
40	Zr	1973 +50	3,2952	—	3173	3,5015	—	—	—	—	0,2063	—	—
41	Nb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
42	Mo	2893 +10	3,4614	—	3973	3,5991	—	—	—	—	0,1377	—	—
43	Ma	2573	3,4104	-0,0510 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—
44	Ru	2723	3,4351	+0,0247 —	2973	3,4732	—	—	—	—	0,0381	—	—
45	Rh	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
46	Pd	1826	3,2615	—	2473	3,3932	—	—	—	—	0,1317	—	—
47	Ag	1233,7	3,0913	-0,1702 —	2223,2	3,3470	-0,0452 —	—	—	—	0,2557	—	—
48	Cd	594,1	2,7739	-0,3174 —	1040,2	3,0171	-0,3299 —	—	—	—	0,2432	—	—
49	In	428,2	2,6314	-0,1425 —	1723,2	3,2362	+0,2191 —	—	—	—	0,6048	—	—
50	Sn	505,1	2,7034	+0,0720 —	2538,2	3,4045	+0,1683 —	—	—	—	0,7011	—	—
51	Sb	903,7	2,9560	+0,2526 —	1653,2	3,2180	-0,1865 —	—	—	—	0,2620	—	—
52	Te	725,2	2,8604	-0,0956 —	1663,2	3,2209	+0,0029 —	—	—	—	0,3605	—	—
53	I	386,7	2,5874	-0,2730 —	457,6	2,6605	-0,5704 —	—	826	2,9170	-0,4549	0,0731	0,3296
54	Xe	133,2	2,1245	-0,3629 —	164,1	2,2151	-0,4454 —	—	289,8	2,4621	—	0,0906	0,3376
55	Cs	299,2	2,4760	+0,3515 —	943,2	2,9746	+0,5595 —	—	—	—	—	0,4986	—
56	Ba	1123,2	3,0503	+0,5743 —	1413,2	3,1502	+0,1756 —	—	—	—	—	0,0999	—
57	La	1099,2	3,0411	-0,0092 —	2073,2	3,3166	+0,1664 —	—	—	—	9,2755	—	—
				-0,0805			-0,0935						

ОБЪЯСНЕНИЕ К ТАБЛИЦЕ.

В первом столбце таблицы указан порядковый номер элемента.
Во втором " " химический символ элемента.
В третьем " " абсолютная температура плавления T_f .
В четвертом " " дан $\log T_f$.
В пятом " " даны разности значений $\log T_f$ для двух соседних элементов—обознач. ΔT_f .
В шестом " " указана абсол. температура кипения при нормальн. давлении T_d .
В седьмом " " дан $\log T_d$.
В восьмом " " даны разности значений $\log T_d$ для двух соседних элементов— ΔT_d .
В девятом " " указана абсолютная критическая температура элемента T_k .
В десятом " " $\log T_k$.
В одинадцатом " " ΔT_k .
В двенадцатом " " разности: $\log T_d - \log T_f$.
В тринадцатом " " разности: $\log T_k - \log T_f$.
В четырнадцатом " " разности: $\log T_k - \log T_d$.

При соединении нанесенных точек (в случае малодостоверных данных при соответственных точках диаграммы стоит знак вопроса) прямолинейными отрезками, как то принято в аналогичных представлениях свойств элементов, получаются весьма поучительные „кривые“, обозрение которых мы и произведем.

1. Кривая точек плавления обнаруживает давно подмеченную периодичность. Каждый период Менделеевской таблицы ¹⁾ начиная со 2-го характеризуется таким течением „кривой“. Начальный элемент периода (щелочный металл) имеет низколежащую температуру плавления ²⁾.

Далее „кривая“ поднимается до элемента IV группы: во втором периоде до *C* (T_f для графита = 3773,2; $\log T_f$ = 3,5766), — в третьем до *Si* (T_f = 1693,2; $\log T_f$ = 3,2287); в 4-м до *Ti* (T_f = 2073; $\log T_f$ = 3,3166).

Во втором периоде кривая после достигнутого максимума быстро падает—для азота T_f равняется всего лишь 63,3, $\log T_f$ = 1,8014—падение доходит почти до двух единиц нашей логарифмической шкалы. Далее падение продолжается до *Ne*. T_f = 24,53, $\log T_f$ = 1,3897, откуда крутой подъем к первому элементу 3-го периода — *Na*.

В третьем периоде после максимума $\log T_f$, достигнутого у *Li*, начинается спуск к *P* ³⁾ и *S* и далее к *A* (T_f = 84,0; $\log T_f$ = 1,9243 ⁴⁾).

Эти значения (кроме *Ne*) хорошо укладываются на восходящей прямой, проведенной от *A* к *Rn*.

1) Придерживаемся, согласно установившимся в последнее время в науке взглядам, следующих границ периодов:

1-й период—*H*... *He*.

2 (короткий)—*Li*... *Ne*.

3 (короткий)—*Na*... *A*.

4 (длинный период)—*K*... *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Kr*.

5 " " —*Rb*... *Ru*, *Rh*, *Pd*, *Ag*... *Xe*.

6 " " —*Cs*... *La*, —*Lu*, *Hf*... *Os*, *Jr*, *Pt*, *Au*... *Rn*.

7 " " —*Mg*... *U*.

	T_f	$\lg T_f$		T_f	$\lg T_f$		T_f	$\lg T_f$
2) <i>Li</i> ..	459	2,6620	<i>K</i> ..	336	2,5256	<i>Cs</i> ..	299	2,4760
<i>Na</i> ..	371	2,5690	<i>Rb</i> ..	312	2,4938			

Эти значения довольно хорошо укладываются на нисходящую прямую, проходящую от *Li* к *Cs*.

3) Точка плавления *P* взята для желтого фосфора.

4) Сопоставим значение T_f и $\log T_f$ для элементов нулевой группы:

T_f	$\log T_f$	T_f	$\log T_f$	T_f	$\log T_f$
<i>Ne</i> ..	24,3	1,3897	<i>Kr</i> ..	104,2	2,0179
<i>A</i> ..	84,0	1,9243	<i>Xe</i> ..	133,2	2,1245

В четвертом—большом периоде кривая плавления после указанного максимума у *Ti* остается до первого члена триады (*Fe, Ni, Co*), т. е. *Fe* на одной приблизительно высоте (с небольшой депрессией у *Mn*), после чего начинает быстро падать, спускаясь у *Ga* к значению: $T_f = 302,9 \log T_f = -2,4813$. После этого снова подъем к *Ge*, отсюда снова спуск к элементу нулевой группы—криптону (*Kr*).

В пятом периоде ход кривой плавления очень схож с ее ходом в четвертом периоде: крутой подъем от *Rb* к *Sr*, далее плавный подъем до *Mo* (а не до элемента четвертой группы—как в 4-м периоде), спуск в триаде *Ru, Rh, Pd* до *In* (аналога *Ga*, где в предыдущем периоде также наблюдался минимум); далее подъем через *Sn* к *Sb, Te* и наконец к *J*.

Шестой период, как известно, „загружен“ элементами редких земель. Однако в начале его (как и в начале 4-го и 5-го периодов), обычный подъем от *Cs* к *Ba*.

Если ранее—точнее во 2-м, 3-м и 4-м периодах—подъем кривой плавления приводил нас к максимуму в 4-й группе, то здесь этот подъем, по-видимому, растягивается на всю область редких земель; элемент четвертой группы *Hf* имеет более высокую T_f чем *Yb*,—максимум наблюдается у *W*, причем и предшествующий ему *Ta* и следующий за ним *Re* имеют в логарифмической шкале температуру, близкую к плавлению *W*:

	T_f	$\log T_f$
<i>Ta</i> ...	3123	3,4945
<i>W</i> ...	3643	3,5615
<i>Re</i> ...	3273	3,5149

Падение кривой продолжается через триаду *Os, Ir, Pt* к *Au*. Далее следует резкое падение к *Hg*—элементу 2 группы, а не к *Tl* (элементу 3-й группы, аналоги которого—*Ga* в 4-м периоде и *In* в пятом давали минимум температур плавления).

Tl и *Pb* имеют почти одинаковую температуру плавления, *Bi*—аналог *Sb*—температуру плавления низшую, а не высшую, чем у *Pb*.

Вряд ли достоверен даваемый таблицами ТЭ подъем кривой плавления к *Po*. Мы были бы склонны ожидать падения нашей кривой через галоген *Wg* к благородному газу *Rn*.

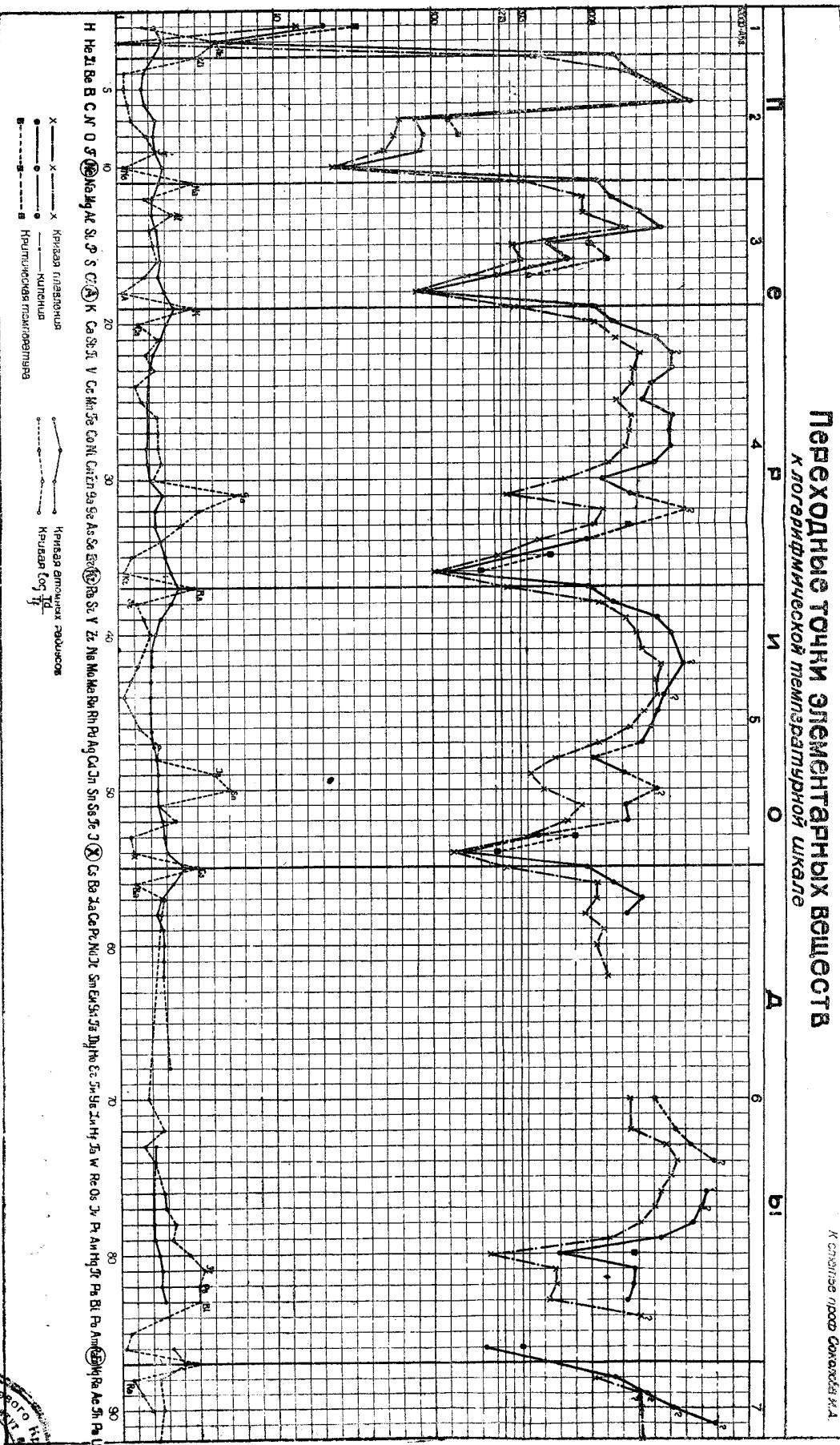
Ход кривой в седьмом периоде от щелочного металла *Am* должен начаться подъемом к щелочно-земельному *Ra, Ac, Th, Pa* и *U* должны были бы иметь почти одинаковые и притом высокие температуры плавления. Таковые достоверно известны только для *Th* и *U*.

	T_f	$\log T_f$
<i>Th</i> ...	2118	3,3259
<i>U</i> ...	2123	3,3269

2. Переходим к обозрению „кривой“ кипения простых тел. Сразу же оговариваем, во-первых, еще большую приблизительность табличных данных для высоких температур, и, во-вторых, что, пожалуй, еще важнее, неопределенность самого содержания понятия кипения в таких случаях. Если придерживаться классического определения температуры кипения, как такой точки, при которой упругость насыщенного пара жидкости делается равной нормальному давлению, то вскрывается в наших случаях совершенная условность этого определения, как виду того, что вряд ли какой-либо исследователь заботился о наблюдении давления при достаточно высоких температурах, достигающих 3000° и более градусов абсолютной шкалы, так и потому, что вскипание еще не отмечает сколь-нибудь особенно значительного момента в истории вещества. В этом отношении понятия критической температуры вещества, отмечающей безусловный пе-

Переходные точки элементарных веществ
к логарифмической температурной шкале

К списку пред. Соколова И.А.



реход вещества в газообразное состояние—температуры „абсолютного кипения“—имеют неизмеримо большую физическую значимость. К сожалению, критические температуры могли быть определены различными исследователями только для небольшого числа простых тел.

Как бы то ни было, обозрение „кривой“ кипения представляет значительный интерес, особенно, в сопоставлении с построенной нами кривой плавления. На иллюстрирующей наши соображения диаграмме обнаруживается, разумеется, опять привычная периодичность этого свойства для простых веществ, а также почти полный параллелизм хода обеих кривых на всем протяжении периодической системы.

Как и в предыдущем случае, начнем обозрение со второго периода.

Начальный элемент *Li* имеет достаточно высокую температуру кипения: $T_d = 1473^\circ\text{K}$, $\log T_d = 3,1683$. Далее эти температуры повышаются до *C* ($T_d = 4473^\circ\text{K}$, $\log T_d = 3,6506$), после чего стремительный спуск к *N* ($T_d = 77,4$, $\log T_d = 1,8887$)—снова небольшой подъем к *O* ($T_d = 90,2$, $\log T_d = 1,9552$), далее спуск—сначала не очень крутой к *F* ($T_d = 86,2$; $\log T_d = 1,9355$) и более стремительный к *Ne* ($T_d = 27,3$, $\log T_d = 1,4362$), откуда подъем к щелочному металлу *Na*, начинающему третий период.

В третьем периоде—плавное повышение кривой плавления через *Mg* и *Al* до *Si* ($T_d = 2873^\circ\text{K}$ (?); $\log T_d = 3,4584$); отсюда—падение к *P* ($T_d = 553,2$; $\log T_d = 2,7429$), снова небольшой подъем к *S* ($T_d = 717,8$; $\log T_d = 2,8560$) и снова—падение через *Cl* к *A* ($T_d = 90,2$; $\log T_d = 1,9552$) и подъем к щелочному металлу *K*, открывающему 4-й период¹⁾.

Параллелизм с кривой плавления полный, частично до совпадения.

В четвертом периоде кривая кипения идет весьма сходно с кривой плавления. Почти везде разности $\log T_d - \log T_f$ колеблются сравнительно в небольших пределах (кроме начального *K*): от *Br* ($\log T_d - \log T_f = 0,0961$) до *Se* (та же величина = 0,2897), со средним значением разности 0,2114, т. е. отношения $\frac{T_d}{T_f} = 1,628$.

Резко выпадают из общей картины *Ga*, для которого $\log T_d - \log T_f = 0,7912$, $\frac{T_d}{T_f} = 6,183$ и *Ge* ($\log T_d - \log T_f = 0,5087$; $\frac{T_d}{T_f} = 3,226$).

На диаграмме поведение этих элементов напоминает зигзаг, образованный кривой кипения от *P* к *S*.

Ход кривой плавления в 5-м периоде схож с ее ходом в 4-м периоде. Некоторая неопределенность в это утверждение вносится отсутствием ряда данных для *Td* (*Nb*, *Ma*, *Rh* и др.). Разности $\log T_d - \log T_f$ колеблются также в небольших пределах (от *I*—0,0731 до *Te*—0,3605), в сред-

1) Как и ранее, сопоставляем температуры кипения щелочных металлов

	T_f	$\log T_f$		T_f	$\log T_f$	
<i>Li</i> ..	1473	3,1683		<i>Rb</i> ..	973	2,9882
<i>Na</i> ..	1152	3,0615		<i>Cs</i> ..	943,2	2,9746
<i>K</i> ..	1033,2	3,0149				

а также соответственные температуры для благородных газов:

	T_f	$\log T_f$		T_f	$\log T_f$		T_f	$\log T_f$	
<i>He</i> ..	4,3	0,6335		<i>A</i> ..	90,2	1,9552	<i>Xe</i> ..	164,1	2,2151
<i>Ne</i> ..	27,3	1,4362		<i>Kr</i> ..	121,4	2,0842	<i>Rn</i> ..	211,4	2,3251

За исключением *Li* наблюдаем почти постоянную логарифмическую температуру плавления, значения которой хорошо укладываются на прямую, почти параллельную горизонтальной оси:

$$\log T_f.$$

Значения для *A*, *Kr*, *Xe*, *Rn* почти точно ложатся на прямую, постепенно повышающуюся от *A* к *Rn*.

нем за исключением *Jn* (аналога *Ga*) с разностью 0,6048 и *Sn* (аналога *Ge*) с разностью 0,7011, с соответствующими отношениями

$$\frac{T_d}{T_f} \text{ (для } Jn) = 4,025$$

$$\text{• (для } Sn) = 5,024.$$

В шестом периоде, если оставить в стороне его „редкие земли“, ход весьма похож на ход в 4-м и 5-м периодах. Место зигзага вниз, образованного в 4-м периоде *Ga*, а в 5-м *Jn*, здесь занимает падение T_d у *Hg*, которая не является химическим аналогом *Ga*, но по низкой температуре плавления является соответственной ему. В этом же месте наибольшее расхождение кривых (т. е. наибольшие значения разности $\log T_d - \log T_f$) для *Tl* (аналога *Ga* и *In*), *Pb* (аналога *Sn*) и *Bi* (аналога *Sb*).

Седьмой период начинается снова подъемом кривой и при предположении его развития до конца, он, вероятно, повторил бы нам существенные черты пятого периода.

3. Как уже указано, построение „кривой“ критических температур в том же логарифмическом масштабе имело бы большой интерес.

Но критические даты известны¹⁾ только для семнадцати элементарных веществ, что отнимает у нас возможность построения кривой. Однако эти точки нанесены на нашу диаграмму.

Во втором, третьем, четвертом периодах возможно установить намечающийся параллелизм хода критических дат с ходом температур кипения.

В том случае, когда критическая температура известна, является возможность говорить о логарифмической разности температур критической и кипения, т. е. о величине:

$$\log T_k - \log T_f, \text{ и}$$

соответственно логарифмической разности температур критической и кипения, т. е. о величине

$$\log T_k - \log T_d.$$

В первом случае получается из 12 данных нашей таблицы (с исключением *He*) в среднем:

$$\log T_k - \log T_d = 0,2464,$$

или

$$\frac{T_k}{T_d} = 1,764.$$

Если же исключить из рассмотрения аномально большую разность для *Hg* ($\log T_k - \log T_d = 0,4846$.) то

$$\frac{T_k}{T_d} = 1,678.$$

Это не вполне отвечает известному правилу, извлеченному из теории соответственных состояний:

$$\frac{T_k}{T_d} \text{ приблизительно} = 1,5,$$

но во всяком случае дает величину близкую.

¹⁾ Техн. Энц. Справ., т. 1, стр. 125.

Вычислим таким же образом для 11 данных (опять таки за исключением *He* и *Hg*) величину $\log T_k - \log T_f$; получаем

$$\log T_k - \log T_f = 0,3249.$$

$$\text{Откуда } \frac{T_k}{T} = 2,113,$$

что дает нам возможность высказать подобное вышеприведенному правилу, не встречающееся нам в литературе:

Абсолютная температура плавления, приблизительно, вдвое ниже критической.

4. Выше нам приходилось уже отмечать, что часто разности логарифмических температур кипения и плавления ($\log T_d - \log T_k$) оказываются близкими к 0,2¹⁾.

В действительности эти разности имеют весьма разнообразные значения, причем правильнее сопоставлять их по группам периодической системы²⁾.

В нулевой группе

$\log T_d - \log T_f$ имеет значение от 0,02 (*Rn*) до 0,09 (*Xe*).

В первой группе все щелочные металлы имеют аномально большое значение $\log \frac{T_d}{T_f}$, именно от 0,489 для *K* до 0,506 для *Li* (и все притом очень близкие); *Ag*, *Cu*, *Au*... от 0,255 (*Ag*) до 0,322 (*Au*), *H*... 0,16.

Во второй группе все элементы (кроме *Be* и *Hg*) имеют значение $\log \frac{T_d}{T_f}$ от 0,10 (*Ba*) до 0,24 (*Cd*). *Be* имеет весьма малое значение 0,04, а *Hg*—аномально большое, как уже было указано выше, а именно 0,43.

Элементы третьей группы следует разделить на две подгруппы: элементы первой половины периодов (*Y*, *Sc*, *La*... и повидимому редкие земли) имеют значение $\log \frac{T_d}{T_f}$ от 0,18 (*Y*) до 0,28 (*La*), а элементы второй половины периода (*Tl*, *In*, *Ga*) все обладают аномально большим значением этого отношения от 0,56 (*Tl*) до 0,79 (*Ga*). *Al* занимает промежуточное положение; для него $\frac{T_d}{T_f} = 0,345$. *B* имеет низкое значение = 0,04.

Отсюда вытекает обобщение: легкоплавкие металлы требуют для достижения состояния кипения повышения большего, чем тугоплавкие металлы—*A*.

(Это заключение можно было бы вывести и раньше: легкоплавкие

¹⁾ Если же базироваться на только что установленных приблизительных соотношениях:

$$\frac{T_k}{T_d} = 1,7$$

$$\frac{T_k}{T_f} = 2,$$

то

$$\log T_d - \log T_f = \log \frac{2}{1,7} = 0,0705,$$

что хорошо подходит к случаям как раз тех тел, критические температуры которых известны.

²⁾ На диаграмме нанесены значения разностей $\log T_d - \log T_f$ внизу шкалы.

щелочные металлы имеют также большой интервал между точками плавления и кипения).

В четвертой группе легкоплавкие элементы *Pb* и *Sn* (ср. вывод—*A*) обладают большим значением $\log \frac{T_d}{T_f}$, а именно *Pb*... 0,5, *Sn*... 0,7. Тугоплавкие элементы *Th*, *Ti*, *Si*, *Zr*, *Hf*—все обладают значениями от 0,19 (*Th*) до 0,29 (*Hf*); *C* занимает в этом отношении ненормально низкое место (0,073), а сравнительно тугоплавкий *Ge*—ненормально высокое (0,56).

В пятой группе легкоплавкий *Bi* имеет высокое значение 0,5; *N* очень низкое... 0,088, а все остальные... от 0,22 (*V*) до 0,26 (*Sb*).

В шестой группе все элементы первой половины периодов (*O*, *S*, *Se*, *Te*) (легкоплавкие) имеют значение от 0,19 до 0,36; а второй половины (тугоплавкие) (*Cr*, *Mo*) от 0,12 до 0,14.

В седьмой группе все элементы имеют значения от 0,07 (*J*) до 0,23 (*F*).

В восьмой—значения разбиты (от 0,04... (*Ru*) до 0,35 (*Pt*)).

В общем значение $\log \frac{T_d}{T_f}$ до 0,3 имеют 48 из приведенных в таблице элементов и свыше этого 18.

Эти сопоставления приведены мною с целью показать, что внутри их можно нащупать целый ряд, может быть, весьма важных закономерностей.

I. Температуры плавления установлены почти для всех элементов; для элементов, плавящихся при высоких температурах, естественно неизвестны температуры кипения. Можно с значительной степенью вероятности сказать, что такой элемент *K* имеет $\log \frac{T_d}{T_f}$ примерно 0,25; откуда

$$\log \frac{T_d}{T_f} = 0,25 \quad \text{или} \quad \frac{T_d}{T_f} \text{ приблз.} = 1,8 \quad \text{или} \\ T_d \text{ приблз. } 1,8 \ T .$$

II. Критические температуры можно оценить подобным образом

$$T_k \text{ приблз. } 2 \ T_d ,$$

а также из нашей диаграммы очевидно, что наивысшие температуры плавления лежат в логарифмической шкале немного выше 3,5, т. е. $3200^\circ K$; следовательно наивысшие критические температуры должны быть незначительно выше $6400^\circ K$.

III. С чем связана легкоплавкость элементов? Для выяснения этого мною дана на моей диаграмме кривая „атомных радиусов“, понимая под этим обозначением величину

$$\rho = \sqrt[3]{\frac{A}{d}} ,$$

где *A*—атомный вес, *d*—плотность элемента—т. е. кубический корень из атомного объема при температуре плавления¹⁾. (Разумеется, можно было привести непосредственно кривую атомных объектов). Мы видим, что (за исключением благородных газов) максимумы этой кривой, как правило, соответствуют низким температурам плавления соответствующих элементов, а минимумы, наоборот, высоким температурам плавления. Таким образом, легко плавятся элементы с большим атомным объемом—„рыхлые“ кристаллические структуры. Если остановиться на щелочно-земельных металлах, которые, как известно, обладают решеткой, в виде центрирован-

¹⁾ По данным В. Я. Курбатова. „Закон Менделеева“ Л. 1925 стр. 56.

ного куба, то это вполне соответствует тому, что такая решетка не отвечает принципу „наиболее плотной упаковки“, а следовательно, и должна разрушаться при достижении ее атомами меньшей энергии, чем в случае плотных упаковок.

Так, прочие металлы той же 1-й группы: *Cu*, *Ag*, *Au*, имея центроугранную структуру обладают более высокой температурой плавления и „ненормальным расстоянием между точками плавления и кипения (от 0,25 до 0,33 нашей шкалы).

Отсюда можно было бы вывести заключение, что легкоплавкие металлы, вследствие своей рыхлости, легко превращаются в жидкость, частицы которой обладают сравнительно небольшой кинетической энергией. Поэтому требуется относительное повышение температуры и, следовательно, кинетической энергии атомов значительно больше, чем в случае нормально плавящихся тел, чтобы возможно было кипение. С этим совпадает и наличие, вообще говоря, низких значений скрытой теплоты плавления тел с аномально большим значением интервала $\log T_d - \log T_f$:

		$T_d - \log T_f$	Скрыт. ¹⁾ теплота в килоджоулях на гр. атом.
1-я гр.	<i>K</i>	0,490	2,40
	<i>Rb</i>	0,493	2,18
	<i>Na</i>	0,495	2,63
	<i>Cs</i>	0,500	2,09
2-я гр.	<i>Hg</i>	0,43	2,3
4-я гр.	<i>Tl</i>	0,52	6,15
	<i>Ga</i>	0,79	5,5
5-я гр.	<i>Pb</i>	0,50	4,86
	<i>Sn</i>	0,72	6,7
6-я гр.	<i>Bi</i>	0,50	8,9
В то время как для <i>Ag</i> , <i>Au</i> , <i>Cu</i> имеем соответственно			
1-я гр.	<i>Cu</i>	0,278	11,1
	<i>Ag</i>	0,256	11,7
	<i>Au</i>	0,350	13,6

Сопоставление указанных мною правильностей с другими физическими свойствами я предполагаю сделать предметом последующей работы.

Ограничусь еще только указанием, что многие сверхпроводники типа Каммерлинг-Оннеса (*Al*, *Ga*, *In*, *Sn*, *Hg*, *Tl*, *Pb*) обладают также низким значением $\log \frac{T_d}{T_f}$. Сверхпроводники типа Мейснера (*Ti*, *V*, *Ta*) этим качеством не обладают.

III.XII.1935

¹⁾ По данным справочника Т Э т. II.