

Министерство высшего и среднего специального
образования Казахской ССР

Карагандинский государственный университет

Е. А. Букетов

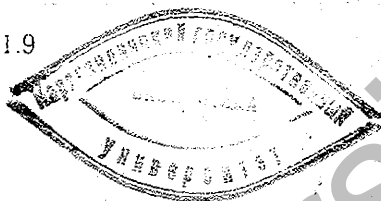
**СОВРЕМЕННЫЕ ФОРМЫ ВЫРАЖЕНИЯ
ТАБЛИЦЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Утверждено ученым советом университета
в качестве учебного пособия

Караганда — 1982

540
Б90

УДК . 541.9



Букетов Е. А. Современные формы выражения таблицы элементов Д. И. Менделеева. — Караганда, Изд. КарГУ, 1982, с. 113.

В пособии излагается суть закона периодичности свойств элементов, открытого великим русским химиком Д. И. Менделеевым; приводятся один из возможных способов сведения элементов в табличную форму на основе этого закона; излагаются сведения из истории открытия и развития представлений об этом всеобъемлющем законе природы; высказываются сравнительные суждения о распространенных формах современного табличного выражения периодического закона.

Пособие может оказаться полезным студентам при освоении основ общей и неорганической химии, а также преподавателям высших и средних учебных заведений в качестве методического подспорья при обучении учащихся.

Список лит. — 30 назв.

Рецензент член-корреспондент
Академии наук КазССР О. Сонгина.

© Карагандинский
государственный
университет, 1982

Предисловие

Современная периодическая система элементов, как в "короткой", так и в "длинной" форме, воспринимается всеми, начиная со школьников старших классов, как нечто совершенно ясное и само собой разумеющееся. Но далеко не все представляют себе, что сто тринадцать лет назад, в 1869 году, опубликование первого наброска таблицы Менделеева уподобилось взрыву бомбы в мирной обстановке химии тех дней. И, пожалуй, никто, кроме самого Менделеева, не представлял себе, какое огромное значение для всего последующего развития естественных наук будет иметь эта таблица, такая простая на первый взгляд. Но потребовалось немало времени и немало научного творчества, чтобы осознать и оценить всю удивительную глубину мысли Менделеева и все последствия, вытекавшие из периодического закона и лежащие в основе современной химии и физики. Теперь нам это кажется вполне естественным и бесспорным, но для лучшего понимания всей грандиозности периодической системы стоит проследить шаг за шагом, как углублялась и теоретически обосновывалась эта кажущаяся нам такой естественной связь науки, так "просто" и гениально предчувствованная Менделеевым.

Автор учебного пособия "Современные формы выражения таблицы элементов Д.И.Менделеева" предлагает читателям проследить вместе с ним весь этот сложный путь научной мысли и опыта, приведший от "Опыта системы элементов" 1869 года к современному пониманию поразительного предвидения Менделеева, ставшего "ключом" к открытию новых закономерностей и законов природы.

О.Сонгина

§ I. ЧИСЛА НАТУРАЛЬНОГО РЯДА, ХИМИЧЕСКОЕ СХОДСТВО И ЭЛЕМЕНТЫ ВСЕЛЕННОЙ

...всякая система, основанная на точно наблюдаемых числах, конечно, будет уже в том отношении заслуживать предпочтение перед другими системами, не имеющими численных опор, что в ней остается мало места произволу.

Д.И. Менделеев [I, с. 16]

"Бог создал натуральные числа, а все прочее — творение человека", — говорил один математик, подчеркивая этой шутливой фразой значение целых чисел в науке и жизни. Если целые положительные числа расположить таким образом, чтобы первым числом была единица, а каждое последующее число было больше предыдущего на единицу, то получится ряд, который известен в математике, как **н а т у р а л ь - н ы й р я д ч и с е л**.

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 ... 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 ...

Натуральный ряд чисел имеет определенные свойства. Каждое число в этом ряду индивидуально; это не непрерывный ряд растущих чисел, а ряд прерываний, ряд индивидуальных носителей, однако расположенный по строгому закону, в точном порядке. Индивидуальность каждого члена этого ряда определяется той единицей, которая прибавляется или убавляется от данного числа при переходе к двум ближайшим соседям. Есть в этом ряду числа, которые делятся на 2, 3, 4 и т.д. Есть числа, которые делятся без остатка только сама на себя: 1, 3, 5, 7, 11, 13, 17, 23 и т.д.; эти числа называются простыми. Есть числа круглые: 10, 20, 30 ... В промежуточных числах между этими круглыми есть в точности повторяющиеся части: 15, 25, 35 (повторяется число 5).

К чему мы говорим здесь о натуральном ряде чисел и его свойствах? Да к тому, что многое в нем напоминает человеку, знающему основы химии, некоторые свойства системы элементов вселенной, системы элементов Д.И. Менделеева. Известно, что закономерности системы элементов Д.И. Менделеева внешне сводятся к тому, что элементы вселенной имеют свой порядок и располагаются таким образом, что каждый из них несет на себе явственно, навсегда отведенное ему природой число из натурального ряда, несет его как домер (просится как "ключик"), и это число является единственно приближенным, единственно точным ключом к раскрытию физической и химической индивидуальности.

дуальности атома и выяснению причин неисчерпаемого многообразия явлений всего сущего. Вот как будет выглядеть в этом случае приведенный выше натуральный ряд (табл.1).

В этом ряду заложена главная закономерность, являющаяся ныне основанием для систематизации элементов вселенной; каждое число натурального ряда означает, что элемент, которому присвоено это число как его индивидуальный, постоянный номер, имеет в своем атоме ядро, несущее это число и только это число положительных зарядов, и тот же атом в нейтральном состоянии имеет электронную оболочку, составленную из этого числа и только из этого числа отрицательных зарядов - электронов.

Когда говорят об элементах, то прежде всего подразумевают их химические свойства и поэтому чаще пишут не просто "элемент", а "химический элемент". Данный же ряд о химических свойствах элементов не дает почти никакой информации, кроме того, что каждый элемент индивидуален, его не смешивают с ближайшими соседями, и эта индивидуальность определяется, напоминая причину индивидуальности отдельного члена натурального ряда, той единичной положительной заряда, которая отличает его от ближайших соседей слева и справа.

Между тем, если посмотреть на этот ряд, то можно заметить следующее разительное обстоятельство. Элемент 1 (водород) - газ, элемент 2 (гелий) - тоже газ, но уже элемент 3 (литий) - твердое вещество, в обычных условиях проявляющее высокую химическую активность. Далее, резкий переход от неактивного, инертного или, как говорят, благородного газа гелия (элемента 2) к очень активному твердому элементу 3 - литию повторяется на элементах 10 и 11 - неоне и натрия: вслед за постепенным монотонным изменением индивидуальности каждого элемента наступает резкий провал, разрыв - за инертным газом неонем появляется натрий - активнейший из элементов, с трудом выделяющийся в элементарном состоянии. И также резкие скачки мы находим между элементами 18 (аргон) - 19 (калий), 36 (криптон) - 37 (рубидий), 54 (ксенон) - 55 (цезий), 86 (радон) - 87 (франций). Таким образом, у нас есть возможность показать резкие скачки, обрывы в постепенном изменении свойств элементов, разделив и сдвинув в местах разрывов сплошной ряд элементов (табл.2), и получить некоторый новый вид системы элементов, сохраняющий расположение их в натуральном ряду чисел и в то же время указывающий на особенности в изменениях химических свойств.

Сдвинем влево части - ступеньки (табл.2) в соответствии с по-

Таблица 1

Натуральный ряд чисел до 105 и химические элементы

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	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	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	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Mn	102	(No)	103	(Lr)	104	(Rf)	105
---	---	----	---	----	---	----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----	---	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	----	-----	----	-----	------	-----	------	-----	------	-----

Таблица 2

Сдвиги в ряду элементов в местах разрыва химических элементов

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	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	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

казаниями стрелок и получим таблицу 3.

Таблица 3 есть та же система элементов, но с той только разницей, что здесь сплошной ряд разделен на семь частей, которые имеют основания располагаться таким образом, так это здесь показано: если посмотрим на первый столбец этой таблицы, то заметим, что вслед за водородом располагаются литий, натрий, калий, рубидий, цезий - известные щелочные элементы, по всем свойствам очень похожие друг на друга. Но поскольку мы построили данную таблицу на основании разрывов постепенности в изменении химических свойств элементов, разрывов, образующихся на стыке инертный газ - щелочной металл, посмотрим, как расположились сходные друг с другом инертные газы - гелий, аргон, криптон, ксенон, радон. Они находятся в одном столбце, а образуют ступеньки. Поскольку инертные газы не менее сходны между собой, чем щелочные металлы, могли бы написать приведенную таблицу с тем же правом в следующем виде (табл.4).

Проанализировав эти две равноправные формы системы элементов, видим, что наш ряд в ICB элементов разбит на 7 подрядов или, как их называют, периодов. Если сосчитаем количество элементов в каждом периоде, то окажется: 2, 8, 8, 18, 18, 32, 19... Заметьте, что в количестве элементов по периодам существует свой порядок, который тоже является постоянным и неизменным: каждый период начинается со щелочного металла и заканчивается инертным газом; некоторое исключение представляет первый двухэлементный период: водород не является щелочным металлом, хотя гелий - образец инертного газа. Приведенные числа свидетельствуют об этом порядке: после первого короткого периода, состоящего из двух элементов, закономерно повторяются 8 и 8, 18 и 18; последний период казалось бы должен повторить предыдущий 32 и 32; но обрывается на 19... Создается впечатление о какой-то не законченности этого периода, на что уже сейчас стоит обратить внимание. Приведенная численная повторяемость в ряду, хотя и отдаленно, напоминает повторяемость в числах натурального ряда, но, как видим, сильно отличается.

Мы построили эти две формы таблицы, отражающие определенный порядок в системе химических элементов, при этом акцентировали внимание на то обстоятельство, что в начале и конце каждого периода расположены элементы, которые, если их свести в соответствующие столбцы (см. табл. 3 и 4), показывают явную и несомненную схожесть, близость химических свойств. Что получится, если рассмотреть с этой точки зрения другие элементы в столбцах, промежуточных между этими двумя?

Проанализируем порядок расположения элементов по табл.3. В

первом столбце после водорода идут щелочные металлы; аналогия которых не вызывает сомнений. Второй столбец составляют двухвалентные элементы — бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий, образующие очень сходные соединения, и законность их вертикального порядка не может быть оспорена. Но над ними гелий, совершенно не имеющий ничего общего с другими элементами данного столбца! Рассмотрим третий столбец. Здесь как будто продолжается та же закономерность — элементы бор, алюминий, галлий, индий, таллий, активный проявляют в соединениях сходную и ту же валентность 3, все они — металлы и, кажется, имеют основание располагаться в одном и том же столбце. Однако заметим, что именно с этого третьего периода начинается некоторое раздвоение (будет понятно при рассмотрении табл. 4), а с четвертого — даже тройное свойство элементов каждого столбца. В четвертом столбце находятся углерод и кремний, титан и цирконий, церий и торий. Можно заметить здесь, что находящиеся в середине столбца очень похожие титан и цирконий имеют лишь отдаленную аналогию с углеродом и кремнием, с одной стороны, с церием и торием, с другой, хотя все они склонны иметь валентность 4. Из совершенно несхожих трех двойников составлен пятый столбец: азот и фосфор, ванадий и ниобий, празеодим и протактиний. Азот и фосфор близки между собой, но они ничем, кажется, не сходны с следующими за ними металлами, кроме, разве, того, что высшей положительной валентностью ванадия, ниобия также является 5. Но химическим свойствам эти металлоиды отдаленно не напоминают названные металлы, хотя бы потому, что образуют сильные и едкие кислоты — азотную и фосфорную, что совершенно нехарактерно для ванадия и ниобия. Обращает внимание, что высшей, но трудно проявляемой валентностью празеодима является 4, он более склонен выступать в валентности 3; хотя у протактиния высшая валентность 5, но он легко переходит и в 4-валентное состояние. При ближайшем знакомстве с химическими свойствами можно легко убедиться, как последние два элемента отличаются по своим свойствам от двух предыдущих. В этом пятом столбце обращает внимание следующее обстоятельство. Элементы первых четырех столбцов (исключая водород и, может быть, углерод) выступают в химических соединениях только в положительной валентности. Азот и фосфор в отличие от этих предыдущих элементов выступают в положительной валентности до 5 и в отрицательной — до 3; таким образом, диапазон изменения валентности равен 8. С этих двух элементов начинается семейство элементов-металлоидов с типичной двойкой активностью, т.е. способностью выступать и в положительных, и в отрицательных

валентностях в химических взаимодействиях.

В шестом столбце повторяется примерно то же, что и в предыдущем. Кислород и сера совершенно не похожи ни на следующие за ними хром и молибден, ни на неодим и уран. Сразу же можно заметить, как близки между собой кислород и сера, хром и молибден, чего нельзя сказать о неодиме и уране, последний выступает в валентности шесть, тогда как неодим типично 3-валентный элемент. Такой же разрыв в аналогии, может быть, еще более разительный, имеем в седьмом столбце: типично сходные между собой газы — фтор и хром, а под ними совершенно далекие от них, но могущие иметь валентность 7 — марганец и технеций, а дальше 3-валентные прометий и нептуний. Здесь явственнее, до сих пор намечавшиеся три пары аналогов: фтор и хлор, марганец и технеций, прометий и нептуний. Это же продолжается и в 8 столбце: под неоном и аргоном находятся железо и рутений, а также самарий и плутоний.

Таким образом, если систему элементов рассматривать с точки зрения расположения их (как это показано в табл.3), то достаточно полную и убедительную аналогию получим для элементов, находящихся в первых двух столбцах (исключая водород и гелий), для третьего и четвертого столбцов эта аналогия менее убедительна, и уже совсем теряет смысл при продолжении рассмотрения в дальнейших столбцах, хотя можно заметить существование пар сходных элементов. По-видимому, данные табл.3 являются недостаточным основанием для нахождения порядка, сочетающего аналогии в свойствах (в основном химических) с возрастанием порядкового номера элемента. Рассмотрим с этой точки зрения данные табл.4. Поведем счет столбцам слева направо. Первый столбец — гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон — инертные газы. Здесь, как и в столбце щелочных металлов (табл.3), находятся элементы с наиболее совершенной аналогией. Второй столбец — водород, фтор, хлор, бром, йод, астат. Последние шесть элементов из-за сходства свойств носят название галогены. Все они (кроме фтора) могут выступать в положительной валентности до семи, особо склонны выступать в отрицательно одновалентном состоянии. Это — яркие металлоиды. Водород, как и в случае рассмотрения данных табл.3, стоит особняком. В третьем столбце идут кислород, сера, селен, теллур, полоний. Все эти элементы, называемые ввиду сходства свойств халькогенами, могут иметь положительную валентность до 6 (кроме кислорода, который, продолжая одноликость своего соседа фтора, остается, как правило, лишь отрицательно 2-валентным) и отрицательную — 2.

Рассмотрим четвертый столбец – азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут. Названные элементы имеют явное сходство – все они выступают в положительной валентности 5 и обладают склонностью иметь отрицательную валентность до 3. От азота к висмуту явная металличность с видимой монотонностью переходит в металличность. В столбце пятом находятся углерод, кремний, германий, олово, свинец с высшей положительной валентностью 4; они не склонны выступать в отрицательной валентности. В шестом столбце расположились 3-валентные элементы – бор, алюминий, галлий, индий, таллий; в седьмом – 2-валентные – бериллий, магний, цинк, кадмий, ртуть; в восьмом столбце – 1-валентные – литий, натрий, медь, серебро, золото. Стоит сравнить столбцы лития, бериллия, бора в табл.3 и 4; какие из этих столбцов предпочтительнее с точки зрения химической аналогии? Далее начинаются более короткие столбцы, имеющие по 4 элемента, затем еще более короткие, имеющие по 2 элемента; все эти столбцы имеют элементы с явственной аналогией.

Из рассмотренного можно прийти к выводу, что, с точки зрения суждений о сходстве элементов, данные табл.4 оказались более удовлетворительными, чем табл.3. На самом деле. Здесь мы видим столбец инертных газов с четко выраженной и неоспоримой аналогией. Далее столбец совершенно аналогичных друг другу галогенов, то же можно сказать и о столбцах кислорода и азота и т.д. Между тем в табл.3 неон и аргон, фтор и хлор, кислород и сера, азот и фосфор находятся над совершенно не похожими на них железом, марганцем, хромом и ванадием. Следовательно, эти четыре столбца, как и столбец щелочных металлов, должны явиться не вызывающим сомнения основанием для иллюстрации порядка, в котором должны находиться элементы при сличении их сходства по мере роста их атомного номера. Некоторое замешательство может вызвать рассмотрение столбцов, начинающихся с бериллия, бора, углерода. В столбец бериллия (табл.3) входят бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий; табл.4 – бериллий, магний, цинк, кадмий, ртуть. В этом и другом случае есть явное сходство, явная аналогия. Какой из этих столбцов предпочтительнее? Все данные, которые будут приведены в дальнейшем, говорят за то, что аналогия в первом столбце является более естественной, чем во втором. То же можно сказать и о столбцах бора: бор, алюминий, галлий, индий, таллий обладают также более естественной аналогией, чем бор, скандий, иттрий, лантан, актиний. Углерод, кремний, германий, олово, свинец имеют более естественное сходство, чем угле-

род, кремний, титан, цирконий, церий и торий. Эти аналогии ныне неоспоримо доказаны на основе последних химических и физических данных о свойствах атомов. Следовательно, логика составления системы элементов, наиболее отвечающей тому природному порядку, который в них заложен, приводит к тому, что элементы можно расположить по химическим (и отчасти физическим) свойствам, не нарушая их нумерацию, соответствующую количеству зарядов в ядре. Не вдаваясь в подробности, приведем следующую, наиболее общую и, в силу этого, наименее противоречивую, табличную форму системы элементов (табл. 5).

Каковы особенности этой таблицы и как она составлена? Если всмотреться, то можно убедиться, что она является некоторой закономерной комбинацией того, что мы имеем в таблицах 3 и 4. Во всех вертикальных столбцах (а их 32) расположены элементы-аналоги. Мы знаем, что в системе элементов вертикальные столбцы называются группами, горизонтальные — периодами. По данной таблице имеем 7 периодов и 32 группы. Наиболее заселены группы I, 2, 27, 28, 29, 30, 32. За 2 группой следуют группы 3, 18+26 с элементами, которые не имеют аналогов в предыдущих трех периодах. Затем, еще через два периода, появляются группы 4-17 с элементами, не имеющими аналогов в предыдущих пяти периодах. Однако следует оговориться, что в табличных формах периодической законности число 32 для обозначения количества групп не принято; считается, что существуют 8 групп, исчерпывающих химическую аналогию в системе элементов. Почему это так получилось, узнаем ниже.

Периодический закон в современной его форме гласит: свойства химических элементов периодически повторяются по мере роста числа положительных зарядов в ядре. Таким образом, изменение положительного заряда является некой опорой, по мере роста которой демонстрируется периодичность, повторяемость в изменении свойств химических элементов. Таблица выражает этот закон в наиболее простой и общей форме. Не вдаваясь в подробности, отметим следующие особенности системы элементов, созданной на основе закона периодичности.

1. Обращает внимание количественная неоднозначность периодов; если в первом периоде только 2 элемента, то во втором и третьем — по 8, в четвертом и пятом — по 18, в шестом — 32; седьмой, по логике, должен количественно повторить шестой, но он, как мы уже говорили, остается как бы незаконченным. Это свидетельствует о сложном соотношении элементов в смысле сходства и различия в их свойствах.

Если не иметь в виду занимающий особое место первый период, то между крайними элементами I и 32 групп с наиболее совершенной аналогией, т.е. между щелочными металлами и инертными газами, находится в зависимости от номера периода различное количество элементов. Это количественное различие по периодам приводит к различному распределению изменения свойств от элемента к элементу.

2. В таблице можно легко обнаружить противоречия, как бы нарушающие сам принцип составления ее. Их, этих противоречий, немало, но приведем лишь два. Водород не имеет истинных аналогов: он мало схож со щелочными металлами, несмотря на то, что, как правило, в соединениях положительно одновалентен; также мало схож с галогенами, хотя может в определенных условиях находиться в отрицательно одновалентном состоянии. Водород — это элемент-одиночка, обреченный на бесприютность. Ниже знаменитый уран, который помог человечеству открыть естественную радиоактивность и овладеть атомной энергией, находится, как ни странно, под неодимом, элементом, совершенно не похожим на уран. Неодим 3-валентен, уран более склонен выступать в 6-валентном состоянии, хотя и не чужд валентности 4.

Этих примеров, пожалуй, достаточно для того, чтобы сказать, что закон о периодичности свойств элементов, приводя элементы вселенной в стройную систему, являющуюся мощным и незаменимым инструментом познания, в то же время указывает на противоречия и скрытые, еще не опознанные истины, заложенные в самой этой стройности. Вот почему ученые вот уже более столетия неустанно работают над проблемами периодического закона, открытого Д.И. Менделеевым, и будут продолжать работать со всевозрастающим интересом.

Приведенная так называемая *д л и н н о п е р и о д н а я* форма таблицы элементов Д.И. Менделеева непривычна для глаза. Она публикуется редко и считается не очень удобной для иллюстрации закона периодичности в свойствах элементов. Эту таблицу несколько сокращают, выводя из длиннопериодной таблицы четырнадцать двухэлементных столбцов-групп, и тогда получается так называемая *п о л у д л и н н а я* форма таблицы элементов Д.И. Менделеева (табл. 6). Из таблицы видим, что операция перехода из длиннопериодной формы к полудлинной была довольно простой: клетки 57 и 89, где находятся в длиннопериодной форме таблицы лантан и актиний, теперь вмещают в себя по пятнадцать элементов 57-71 и 89-103; порядок элементов, размещенных в этих двух клетках, показывается отдельно под основной таблицей.

Таким образом, полудлинная форма таблицы рассматривает общие

закономерности, связанные с периодичностью свойств элементов, не для всех элементов; она для упрощения рассмотрения как бы искусственно выводит из системы 28 элементов, обсуждая роль f -тих последних в системе дополнительно, что создает определенные неудобства, но все же такая форма таблицы теперь считается общепринятой.

В полудлинной форме таблицы обращает внимание еще и следующее. Здесь не 32 группы, как следует из логики длиннопериодной формы таблицы элементов (табл.5), а всего 16, хотя столбцов 18; причем и эти 16 как бы разделены на две по 8 столбцов с индексами А и В. Если всмотреться, можно заметить, что 8 столбцов А более заселены, чем 8 столбцов В: в первом случае элементы единолично господствуют в начальных трех периодах, во втором появляются во всех остальных. Обращает внимание еще одно обстоятельство. В столбце под обозначением 8В расположены триады железо - кобальт - никель и их аналоги.

Считается, что в табличном выражении системы элементов Д.И. Менделеева имеется 8 групп, каждая группа имеет главную (основную) А-подгруппу и побочную В-подгруппу. Такое обозначение вертикальных рядков в полудлинной форме таблицы вытекает из логики создания так называемой короткой формы таблицы элементов Д.И. Менделеева. Обратимся к табл.7. Здесь воссоздана табл.3 с одной только разницей - исключены элементы 58-71 и 89-103; такая операция возможна, если учесть существование полудлинной формы таблицы (табл.6). Попробуем проследить из известных химических данных за изменением положительной валентности элементов третьего 8-элементного периода и следующего за ним 18-элементного периода: высшая положительная валентность меняется от 1 до 7, от калия к марганцу, столь же закономерно, как от натрия к хлору; однако под неонем оказывается 3-валентное железо. Третий период на неоне заканчивается, а четвертый продолжается: железо, кобальт, никель - элементы, редко проявляющие валентность выше 3. Затем идет медь, склонная к валентности 1, далее цинк с валентностью 2, и снова продолжается повышение валентности до +7. Отсюда следует, что 18-элементные периоды имеют свою внутреннюю периодичность, которая позволяет разорвать эти периоды и удвоить их, как это показано в табл.8. Таким образом, мы уже получили короткую форму таблицы с ее восемью группами. Однако необходимо сделать один весьма важный, но уточняющий корректив в виде валандий, хотя и ближе стоит в данной форме таблицы к фосфору и мышьяку, но он никак не ближе к ним по свойствам, чем к ванадию и танталу; то же можно сказать о хrome, марганце и т.д.

Т а б л и ц а 7

Система элементов по периодам (без f-элементов)

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												
	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		
	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	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	X ₂		
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
87	88	89	104	105															
	Fr	Ra	Ac	Ku	Ns														

Т а б л и ц а 8

Короткая форма таблицы элементов Д.И. Менделеева

1	2																
	H	He															
3	4	5	6	7	8	9	10										
	Li	Be	B	C	N	O	F	F ₂									
11	12	13	14	15	16	17	18										
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar									
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28								
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni							
29	30	31	32	33	34	35	36										
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46								
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd							
47	48	49	50	51	52	53	54										
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78								
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt							
79	80	81	82	83	84	85	86										
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
87	88	89	104	105													
	Fr	Ra	Ac	Ku	Ns												

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева (короткая форма)

	I		II		III		IV *		V		VI		VII		VIII				
1	(H)													H		He			
2	Li	Be	B	C	N	O								F		Ne			
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Mn									Ar			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr								Br	Fe	Co	Ni		
		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Tc								Kr			
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo								I	Ru	Rh	Pd		
		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Re										Xe	
6	Cs	Ba	La [*]	Hf	Ta	W								At	Os	Ir	Pt		
		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po												Rn
7	Fr	Ra	Ac ^{**}	Ku															

* ЛАНТАНОИДЫ

** АКТИНОИДЫ

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	(No)	(Lr)
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	------	------



Для того, чтобы подчеркнуть эту разницу в аналогиях, необходимо сдвинуть аналоги, известные из длиннопериодной и полудлинной форм таблиц друг относительно друга, и получим широко известную, короткую форму таблицы системы элементов Д.И.Менделеева (табл.9) с А и В подгруппами в каждой из 8 групп. А периоды, начиная с четвертого, будут иметь по два ряда. Эта форма таблицы элементов хорошо подчеркивает так называемое побочное сходство элементов, сходство по проявляемой положительной валентности. Никаких дополнительных поправок к этой форме таблицы не следует вносить - даже положение водорода и гелия может оказаться в какой-то степени оправданным, если исходить, как мы увидим, из строения электронной оболочки. Несколько смущает положение элементов триад из семейства железа и платиновой группы - они оказываются в 8-й группе вместе с инертными газами. Но все эти неудобные обстоятельства, как и место лантаноидов и актиноидов, которые оказались особо трудными для закономерностей, подчеркиваемых этой формой таблицы, подлежат специальному обсуждению.

§2. ОТ ОПЫТА СИСТЕМЫ ДО ЕСТЕСТВЕННОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Начиная от водорода и кончая ураном, мы располагаем все элементы в арифметическом порядке по величине их атомных весов; при этом тотчас замечается периодичность ...

Д.И. Менделеев [I, с. 75]

Из приведенного видно, как легко и просто, путем нехитрых логических соображений можно составить современные табличные формы системы элементов Д.И. Менделеева. Такова судьба всех великих открытий науки. Подготавливаясь всем ходом развития науки, являясь плодом великого напряжения мысли, предельного сосредоточения воли, рождаясь в горниле драматичнейшей борьбы идей, часто пробивая несокрушимую стену неприятия, равнодушия, осуждения, они, великие открытия науки, однажды овладев умами, становятся обычными, общеприемлемыми, как бы само собой разумеющимися атрибутами познания и инструментами практической жизни. И мы часто совершенно не задумываемся, как сложны, тяжелы и необычны были истоки привычного и обыденного...

Тридцатипятилетний профессор химии Петербургского университета Д.И. Менделеев был человеком поражающе многогранных интересов. Читая лекции, ведя лабораторные работы (и не только по химии), этот человек за четырнадцать лет после окончания Главного педагогического института в Петербурге успел написать книгу "Органическая химия" — первый учебник в этой области химии на русском языке, перевести "Химическую технологию" Вагнера, перевести и выпустить с дополнениями курс аналитической химии Жерара и Шанселя, написать очерк "Стеклозное производство", активно участвовать в качестве редактора и автора в создании многотомной "Технической энциклопедии", выполнить классическое исследование "Рассуждения о соединении спир-

та с водой" и защитить его, как докторскую диссертацию, написать знаменитые, многократно переиздававшиеся у нас и за границей "Основы химии". При этом он страстно интересуется проблемами народного хозяйства. Познакомившись с положением нефтеперерабатывающей промышленности на Кавказе, вносит ряд ценных технических и экономических предложений, которые сыграли большую роль в развитии этой отрасли промышленности в России. В Клинском уезде ведет опыты по рациональному ведению животноводческого и зернового хозяйства; посетив Парижскую Всемирную выставку, пишет обширную монографию, анализируя развитие важнейших химических производств в России. В каждое из этих начинаний он вкладывает творческие импульсы человека, неуемно ищущего во всем истину и корень. В "Органической химии" выдвинул теорию пределов, которая явилась краеугольным камнем для понимания соединений углерода, в "Рассуждении о соединении спирта с водой" он закладывает начало гидратной теории растворов. Книга о проблемах химической промышленности в России, созданная на основе впечатлений о Парижской выставке, расходуется быстро, принеся автору почетную известность, как знатоку технико-экономических проблем народного хозяйства. Таков был молодой профессор Д.И. Менделеев: он от глубоких теоретических проблем химии легко переходил к сложнейшим проблемам производства и всегда успевал проникнуть в глубочайшую суть дела; и во всем, чего не касался, "по высям творений как бог он шагал".

После этого никого не должно удивить то обстоятельство, что 18 февраля 1868 г., в тот теперь знаменитый день, когда был открыт периодический закон в системе химических элементов, профессор Д.И. Менделеев собрался ехать в Тверскую и другие губернии для обследования артельных сыроварен (следовательно, сыроварением Менделеев тоже занимался; занимался параллельно и наряду с закономернос-

тями среди элементов). Он в этот день утром получил от ученого секретаря Вольного экономического общества А.И.Ходнева письмо, в котором тот спрашивал Д.И.Менделеева, разрешит ли Дмитрию Ивановичу выехать. Менделеев ответил запиской с тем же посыльным, что выезжает сегодня. Сохранилось удостоверение, подписанное ректором Петербургского университета о том, что профессор Д.И.Менделеев уволен в отпуск на 12 дней по 28 февраля 1889 г. Но точнейший и обязательнейший Дмитрий Иванович не выезжал ни в тот, ни в другой день. Он выехал для обследования артельных сыроварен только 1 марта, т.е. через две недели. Он изменил в этот раз своей точности и обязательности (может быть, единственный раз в жизни); изменил потому, что в эти две недели произошло одно из величайших событий в истории науки — открытие Д.И.Менделеевым периодического закона в системе химических элементов.

Ординарное, обычное, маленькое деловое письмо А.И.Ходнева стало теперь знаменитым, ибо именно на обратной стороне этого письма Д.И.Менделеев записал внезапно мелькнувшую в это утро мысль. Мысль же эта относилась к разряду озарений: читая курс общей химии и составляя книгу "Основы химии", Д.И.Менделеев постоянно думал о приведении известных элементов в такую систему, которая позволит изложить разнообразнейшие сведения по химии их в достаточно стройном и строгом порядке. Но для этого надо было найти какую-то прочную, независимую опору, характерную и неизменную для данного элемента.

Д.И.Менделеев писал: "... всякий из нас понимает, что при всей перемене в свойствах простых тел, в свободном их состоянии и в то что остается постоянным, и при переходе элемента в соединения это и в то материальное и составляет характеристику соединений, заключающих данный элемент. В этом отношении понятие известно только одно числовое данное, это именно — а т о м н ы й в е с (разрядка наша — Б.Е.), свойственный элементу". Это убеждение, надо полагать, постепенно в молодом ученом крепло, накапливалось и в то туманное петербургское утро, когда он собирался выехать на вокзал, вырвалось бурными и неудержимыми искрами озарения. Случилось это, по-видимому, за завтраком, ибо на обороте письма Ходнева наряду с торопливо написанными фрагментами таблицы, которая будет закончена к утру следующего дня, сохранился желтый след от чайной кружки. Говоря словами академика В.М.Вернадского, мысль Д.И.Менделеева годами неустанно с разбега билась о берег

подготавливаемого открытия, пока 17 февраля 1869 года не пришел девятый вал.

Академик Б.М.Кедров подробно восстановил перипетии бурной мыслительной работы Д.И.Менделеева в этот знаменитый день. Опорными фактами для восстановления поистине революционных событий того дня послужили упомянутые выше письмо А.И.Ходнева и удостоверение о 12-дневном отпуске, а также свидетельство самого Д.И.Менделеева: "Искать же чего-либо, хотя бы грибов или какую-либо зависимость — нельзя иначе, как смотря и пробуя. Вот я и стал подбирать, написав на отдельных карточках элементы с их атомными весами и коренными свойствами, сходные элементы и близкие атомные веса". Впоследствии раскладывание этих карточек А.Е.Ферсман остроумно назвал "химическим пасьянсом". Записав мелькнувшую мысль на обороте письма Ходнева, Д.И.Менделеев, возможно, полагал, что этим ограничится и поедет на вокзал. Но мысль его захватила, пришлось взять чистый лист бумаги. Он сопоставлял порядок элементов в различных вариантах, приходилось зачеркивать, переставлять, перемарывая страницы за страницей; помарки мешали четкости записи, желанная ясность не достигалась, все досадно путалось. В это время он, как полагает Б.М.Кедров, обратил внимание на колоду карт, которыми он обычно пользовался для раскладывания пасьянса. Пришла мысль записать свойства элементов на карточках (может быть, старых визитных). Раскладывание пасьянса химических элементов продолжалось изнурительно долго, до утра следующего дня. Далее представим слово А.А.Инстратцеву, слушавшему лекции Д.И.Менделеева и близко общавшемуся с ним [2].

"Как-то я зашел к Д.И.Менделееву по какому-то делу и застал его в превосходном настроении духа; он даже шутил, что было крайней редкостью. Это было вскоре после его знаменитого открытия закона периодичности элементов. Я, воспользовавшись этим благодушным настроением Д.И., обратился к нему с вопросом, что натолкнуло его на знаменитое открытие. На это он сообщил, что уже давно подозревал известную связь элементов между собой и что много и долго думал об этом. В течение последних месяцев Д.И.перепортил массу бумаги с целью отыскания в виде таблицы эту законность, но ничего не удавалось. ... Перед самым открытием закона Д.И. провозился над искомым таблицей целую ночь до утра, но и все же ничего не вышло; он с досады сорвал работу, и, томимый желанием выспаться, тут же, в рабочем кабинете, не раздеваясь, повалился на диван и крепко заснул. Во сне он увидел вполне ясно ту таблицу, которая позднее бы-

ла напечатана. Даже во сне радость его была настолько сильна, что он сейчас же проснулся и быстро набросал эту таблицу на первом клочке бумаги, валявшемся у него на конторке". Это свидетельство А.А.Иностранцева положило начало легенде, по которой Д.И.Менделееву периодический закон будто бы приснился. Б.И.Игнатов полагает, что, когда утомленный Д.И.Менделеев прилег отдохнуть, закон уже был открыт, его не удовлетворил лишь порядок расположения элементов в последней версии "насыяса". Д.И.Менделеев заснул, а мозг продолжал работать, довершив последний итоговый штрих в этой решающей, окончательной мыслительной битве за открытие одного из основополагающих законов природы.

Стремление к постижению красоты и правды было жизненным девизом Д.И.Менделеева. И вполне вероятно, что этот последний дошившийся штрих, вызвавший душевное ликование ученого, подобное "эврике" Архимеда, относился именно к соответствию приснившегося табличного выражения уже открытому закону, волнующей красоте его содержания. Естественно, что эта довершающая деталь могла присниться только Д.И.Менделееву, мозг которого для этого был подготовлен. И человека, знающего цену научного поиска, никто не убедит в том, что периодический закон мог бы присниться не только Д.И.Менделееву, но и любому другому счастливцу, достаточно знакомому с основами химии.

Вот как выглядел первый вариант таблицы менделеевской системы элементов (табл. IО), который автор направил в типографию 18 февраля 1869 г. и который был разослан 1 марта 1869 г. отечественным и зарубежным химикам. Это отдельное издание первого варианта таблицы системы элементов Д.И.Менделеев скромно назвал: "Опыт системы элементов, основанный на их атомном весе и химическом сходстве".

Мы не знаем, сколько вариантов табличного выражения чувствительного закона было создано ученым в этот день и до этого дня. Может быть, десятки, а может быть, сотни. И только этот вариант, по Менделееву, выражал суть открытого закона, и только он оказался достойным опубликования и обнародования. В теперешних формах таблиц системы элементов Д.И.Менделеева мы привыкли к тому, что элементы располагаются таким образом, что горизонтальные строчки отвечают росту атомного номера (в менделеевских вариантах — атомного веса) а вертикальные — сходству, подобию элементов. В этом первом варианте таблицы, как видно, элементы-аналоги расположены в горизон-

таблицы строках, а атомные веса растут сверху вниз, т.е. группы здесь занимают горизонтальные строчки, а периоды — вертикальные. Эта непривычная для теперешнего химика форма таблицы, естественно, не меняет сути дела. В течение трех лет после создания первого, ставшего знаменитым, "Опыта системы элементов..." великий ученый совершенствовал табличное выражение закона периодичности. Дальнейшие варианты, несомненно, лучше, точнее выражали суть закона, ибо уточнялись свойства элементов, но, главное, эти свойства во многих случаях были уточнены самим Д.И.Менделеевым с помощью открытого им закона. Мы вернемся к этому первому варианту табличного выражения менделеевского закона в связи с рассмотрением одного из позднейших современных вариантов системы. Здесь же обратим внимание на то, что Д.И.Менделеев уже в этой форме таблицы поставил атомные веса и знак вопроса для элементов, которые будут в будущем открыты и названы галлием, германием, скандием и гафнием. Поставлены вопросы у элементов, о месте которых он сомневался. Получается, что великий ученый не только открыл закон, но и сразу понял одно из главнейших его пред назначений — открывать неизвестные элементы и уточнять данные по свойствам уже известных элементов.

Утром 18 февраля 1869 г. Д.И.Менделеев написал обсуждаемый первый вариант системы элементов и, уже окончательно отложив поездку в Тверскую губернию, сел за написание первой статьи о периодической законности, — которую он назвал "Соотношения свойств с атомным весом элементов". Закончил ученый статью лишь к 1 марта, и в тот же день он выехал обследовать артельные сыроварни. Ввиду отъезда Д.И.Менделеева, статья была доложена 6 марта в Русском химическом обществе профессором Меншуткиным; вышла из печати в майском номере ЖРХО. В этой обширной статье Д.И.Менделеев, тщательно обосновав и изложив открытый им закон, проиллюстрировал его первым вариантом табл. IО, делает следующие исчерпывающие выводы.

1. Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств.
2. Сходственные по химическим отправлениям элементы представляют или близкие атомные веса (подобно Pt, Ir, Os) или последовательно и однообразно увеличивающиеся (подобно K, Pb, Cs)
3. Сопоставление элементов или их групп по величине атомного

веса соответствует так называемой атомности (валентности — Б.Е.) их и, до некоторой степени, различию химического характера, что видно ясно в ряде Li, Be, B, C, N, O, P и повторяется в других рядах.

4. Распространеннейшие в природе простые тела имеют малый атомный вес, а все элементы с малым атомным весом характеризуются разностью свойств. Они поэтому суть типические элементы. Водород, как легчайший элемент, по справедливости избирается как самый типический.

5. Величина атомного веса определяет характер элемента, как величина частицы определяет свойства сложного тела, а потому при изучении соединений должно обращать внимание не только на свойства и количество элементов, не только на их взаимодействие, но и на вес их атома. Оттого, например, соединения S и Te, Cl и I и т.п. при сходстве представляют и различия весьма ясные.

6. Должно ожидать открытия еще многих неизвестных простых тел, например, сходных с Al и Si элементов с паем 65-75.

7. Величина атомного веса элемента может быть исправлена, зная его аналогию. Так, пай теллура может быть не 128, а 123-126?

8. Некоторые аналогии открываются сличением атомного веса. Так, уран оказывается аналогом бора и алюминия, что и оправдывается сличением их соединений".

К положениям закона периодичности мало что было добавлено до тех пор, пока не было установлено электронно-ядерное строение атома и порядок, найденный для элементов вселенной Д.И. Менделеевым, не получил современную физическую интерпретацию. После открытия периодического закона ученый интенсивно продолжал работать над дальнейшим совершенствованием табличного выражения логичности свойств элементов в зависимости от атомного веса вплоть до конца 1871 года. В качестве итога этой непрерывной почти трехлетней упорной деятельности он опубликовал в 1871 г. в *Анналах Либиха* статью "Периодическая законность химических элементов" с новым табличным вариантом системы элементов (табл. II). Эту таблицу мы можем назвать окончательной потому, что она сохранилась у Д.И. Менделеева в своей основе при всех приложенных формах таблиц, изменения сводились лишь к тому, что в эту таблицу вставлялись вновь открытые элементы, а инертные газы были отведены в так называемую нулевую группу. Стоит сравнить эту вторую и, как мы сказали, окончательную форму таблицы

Таблица II

Система элементов Д.И. Менделеева (1871 г.)

K = 39	Rb = 85	Cs = 133	—	—
Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137	—	—
Ti = 48?	? Yt = 88?	? Di = 139?	? Er = 178?	—
V = 51	Zr = 90	Ce = 140?	? La = 160?	Th = 231
Cr = 52	Nb = 94	—	Ta = 182	—
Mn = 55	Mo = 98	—	W = 184	U = 240
Fe = 56	Ru = 104	—	—	—
Co = 59	Rh = 104	—	Os = 195?	—
Ni = 59	Pd = 106	—	Ir = 197	—
Cu = 63	Ag = 108	—	Pt = 198?	—
Zn = 65	Cd = 112	—	Au = 199?	—
—	In = 113	—	Hg = 200	—
—	Sn = 118	—	Tl = 204	—
As = 75	Sb = 122	—	Pb = 207	—
Se = 78	. Te = 125?	—	Bi = 208	—
Br = 80	I = 127	—	—	—
Na = 23	Li = 7	—	—	—
Mg = 24	Be = 9,4	—	—	—
Al = 27,3	B = 11	—	—	—
Si = 28	C = 12	—	—	—
P = 31	N = 14	—	—	—
S = 32	O = 16	—	—	—
Cl = 35,5	F = 19	—	—	—

типичские элементы

H = 1	Li = 7
	Be = 9,4
	B = 11
	C = 12
	N = 14
	O = 16
	F = 19

с первой (табл. IО). Мы видим, что в этом последнем варианте (табл. II) т в е р д о сохранились три пустых места для будущих скандия, германия и галлия. Исчезло место гафния (вместо него вписан лантан со знаком вопроса), зато появились прочерки для будущих технеция, рения, полония и астата. В таблице IО обращает внимание, что элементы, снесенные вниз (эрбий, иттрий, индий, торий), имеют знаки вопросов; они как будто не входят в порядок элементов по атомным весам, ибо между неизвестным элементом с атомным весом 45 и титаном с атомным весом 50 эрбий, иттрий, индий с атомными весами 56, 60, 75,6 не размещаются; то же можно сказать о тории с атомным весом 118, цери, лантане, дииме с атомными весами 92, 94, 95; они, эти элементы, не размещаются между стронцием и цирконием с атомными весами 87,6 ; 90. Естественно, Д.И. Менделеева не могло не тревожить это несовершенство первого оригинального варианта системы элементов. Теперь нам стоит рассказать, как блестяще вышел из положения великий ученый, представлявший собой редкое сочетание гениального прозорливца и кропотливо дотошного экспериментатора. Из семи приведенных элементов, в положении которых в табличном выражении открытого закона сомневался Д.И. Менделеев, пять (кроме тория и индия) относятся к редким землям. Эти редкие земли до сих пор причиняют немало беспокойства исследователям периодической законности, и естественно, что именно они стали предметом наибольшей озабоченности Д.И. Менделеева до конца его жизни. Но прежде расскажем о том, как ученый разрешил свои сомнения относительно индия, тория, урана, в месте которых он сомневался, хотя и отнес он последний в первый вариант таблицы IО к третьей группе.

В таблице II мы видим, что атомный вес индия 113; это приблизительно в полтора раза больше, чем в таблице IО ($75,6 \times 1,5 = 113,4$), у тория и урана в два раза (соответственно 231 и 240 вместо 118 и 116). Какое основание имелось к тому, чтобы так изменять атомные веса? Основанием служили те же две характеристики, которыми в основном пользовался ученый для построения таблицы, — атомный вес и химические свойства. Химические факты все же свидетельствовали о том, что высшая валентность индия — 3, тория — 4, урана — 6. Это означает, что в высших оксидах каждый атом индия удерживает за собой полтора атома кислорода, тория — два, урана — три. Из данных химического анализа было известно, что так называемый пай, т.е. то, что приходится на г-атом кислорода в

вышем оксиде (теперь мы назвали бы эту величину эквивалентом), для индия составляет примерно 75, тория — 116, урана — 80, а поскольку из данных по химическому сходству вытекает, что в молекулах соответствующих оксидов должно содержаться на один атом индия 1,5 кислорода, тория — 2, урана — 3, то из этих суждений и получил Д.И. Менделеев приведенные цифры атомных весов.

И все же данные по химическим свойствам элементов были в то время в таком состоянии, что смелые поправки, которые вводил Д.И. Менделеев в значения атомных весов, могли быть легко оспорены и оспаривались. Достаточно сказать, что сам ученый в течение каких-то двух лет пришел от твердого убеждения, что уран является аналогом бора и алюминия, к не менее твердому убеждению, что его надо поместить под шестивалентными элементами — хромом и молибденом. Существовали ли в то время другие критерии, которые могли бы подтвердить столь смелые утверждения Д.И. Менделеева? Да, существовали. Одним из таких критериев было так называемое правило Дюлонга-Пти, по которому для нагревания одного грамм-атома любого элемента, находящегося в твердом состоянии, требуется $6,2 + 6,4$ кал/г-атом-град. Для того, чтобы вычислить атомный вес данного элемента, исходя из этой величины, называемой грамм-атомной теплоемкостью, необходимо знать удельную теплоемкость его, представляющую собой расход тепла на нагревание одного грамма данного элемента на один градус. Д.И. Менделеев лично измерил удельную теплоемкость индия и получил цифру 0,055 кал/г-град. Бунзен, измеривший эту величину независимо от Д.И. Менделеева, дал значение этой величины, 0,057 кал/г-град. Естественно, что атомный вес есть частное от деления грамм-атомной теплоемкости на удельную, для индия она получается в среднем равной $6,3 : 0,056 = 113$, т.е. такой, какую предлагал Д.И. Менделеев, исходя из закономерностей сделанного им открытия. Таким образом, нахождение истинных атомных весов для урана, тория, индия и многих других элементов явилось блестящим примером применения только что открытого периодического закона для определения и уточнения свойств и характеристик их химических элементов.

Теперь проанализируем таблицу II с несколько иной точки зрения, для чего обратимся к табл. 4. Опустим из таблицы инертные газы, а также все другие, неизвестные Д.И. Менделееву в год открытия и разработки периодического закона элементы, тогда с а примет вид, изображенный в табл. 12, зеркальным отражением, которой является таблица 13. Если теперь под-

линную менделеевскую таблицу II перенесем так, чтобы группы аналогов приняли вертикальное положение, как это принято в современных таблицах, мы получим то, что изображено в табл. I4. Из сопоставления данных таблиц I3 и I4 можно заметить следующее. Первые пять периодов абсолютно точно повторяют друг друга (если не иметь в виду положение водорода). Расхождения начинаются с шестого периода, где в таблице I3 — 3I элемент; в менделеевской таблице I4 — I7 элементов. Следовательно, Д.И. Менделеев считал, что в шестом, седьмом и восьмом периодах, как и в предыдущих, третьем и четвертом, должно существовать по I7 элементов. Он так и писал: "Если в периоде первого ряда (имеются в виду второй и третий периоды — Б.Е.) только семь членов, то в периоде второго ряда должно считать по крайней мере I7 членов..." [I, с. 77].

Теперь обратим внимание на следующее. В современных формах таблиц между барием и танталом находятся пятнадцать редкоземельных элементов и гафний; причем, вопреки предположениям Д.И. Менделеева, все элементы его седьмого периода оказались в шестом, а торий и уран вошли в незаконченный седьмой период. Таким образом, можно сказать, что в современных формах таблицы системы элементов Д.И. Менделеева первые пять периодов являются чисто и неизбежно менделеевскими; в остальные три наука внесла свои коррективы, превратив их в два с незаконченным седьмым. Заслуживает ли упрека великий химик за это "упущение"? Нет, не заслуживает. Логика суждений Д.И. Менделеева на основе тех научных фактов, которые он оперировал при открытии и разработке периодического закона, была безукоризненной. Между барием с атомным весом I37 и танталом с атомным весом I82 был разрыв на целых 45 атомных единиц. Следовательно, должно находиться между ними, по крайней мере, два десятка элементов. Д.И. Менделеев решил, что должно находиться I9 элементов. Почему? Да потому, что тантал — аналог ванадия и ниобия. Разница в атомных весах этих двух элементов $94 - 51 = 43$, а ниобия и тантала $182 - 94 = 88$. Следовательно, полагал великий химик, должен между ниобием и танталом в их группе находиться еще один элемент, входящий в период, начинающийся с цезия, и тогда по аналогии с двумя предыдущими (третьим и пятым) периодами между барием и танталом должны находиться ни больше, ни меньше, как I9 элементов! Но природа сыграла злую шутку; последующие исследования химиков и физиков показали, что I5 редкоземельных элементов очень похожи друг на друга и не имеют аналогов ни в одной из групп, кроме треть-

его. Этого не могли предсказать ни Менделеев и никто другой ни при нем, ни после него, пока пятнадцать элементов с упрямым, присущим фактам, не заняли свое особое, никем не предусмотренное положение в менделеевской системе, перенеся тантал и следующие за ним элементы из гипотетического менделеевского седьмого периода в шестой. Скажем только о том, что сбылось предсказание Д.И.Менделеева о существовании отдельного периода, включающего в свой состав торий и уран; период этот, по его предположению, должен быть восьмым, а он оказался седьмым, да еще, как и во времени великого химика, незаконченным.

Удивительным было отношение Д.И.Менделеева к редкоземельным элементам. Приведем последнюю прижизненную форму таблицы I5, опубликованную в последнем прижизненном издании "Основ химии", в 1906 г. Первые три периода в ней названы Д.И.Менделеевым типическими, несколько смещены к середине и даны с разрядкой, чем автор хотел подчеркнуть их типический характер. Придадим таблице вид, сходный с таблицей I2 (или даже 4), для этого снимем разрядку с типических элементов, сместим их влево и получим таблицу I6. Из сравнения таблиц I4 и I6, во-первых, вытекает, что за 34 года после опубликования первого, как мы назвали, окончательного варианта, никаких принципиальных изменений в табличное выражение периодического закона Д.И.Менделеев не ввел; только количество элементов увеличилось от 63 до 70. Можно подсчитать: за эти тридцать четыре года были открыты пять инертных газов (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон), три элемента, предсказанных Д.И.Менделеевым (скандий, германий, галлий), т.е. всего восемь элементов, а прибавилось в последнем прижизненном варианте I5 таблицы 7 элементов. Что же произошло? Дело в том, что в таблице 4 было четыре редкоземельных элемента — диим, церий, эрбий, лантан. В другом варианте в табл. I5 уже видим только три элемента: лантан, церий, иттербий; последний появился вместо исчезнувших диима и эрбия. Такое сокращение количества элементов в последнем варианте таблицы Д.И.Менделеева тем более удивляет, что к этому времени были известны все редкоземельные элементы, кроме лютеция, открытого в год кончины ученого, в 1907 г., и искусственного прометия, обнаруженного в 1947 г. Получается, что 11 элементов, известных в то время, Д.И.Менделеев не включал в свою систему... Это не случайно. Великий химик был всегда осторожен в своих суждениях и потому редко ошибался. Ко времени открытия периодического закона он считал достоверно известными пять

редкоземельных элементов – иттрий, церий, лантан, диим и эрбий. Академик Кедров обнаружил в черновых записях ученого перечеркнутый тербий, в существовании которого он сомневался ("не существует по Бунзену"). Место для иттрия было найдено сразу: знак волюса, который ставил ученый у индекса элемента, в последующих различных выражениях периодического закона исчез. Он занял свое место бесспорно и в этом смысле оказался редкоземельным элементом, хотя в природе он является их неизменным спутником. И здесь следует отметить еще одну великую заслугу Д.И. Менделеева – известные редкоземельные элементы до него считались двухвалентными, оттого в "Опыте системы элементов" (табл. IО) иттрий имеет атомный вес 60, церий – 92, лантан – 94. Измерив атомный вес церия точно так же, как и в случае индия, Д.И. Менделеев нашел, что его атомный вес должен быть равен 138. И поскольку церий склонен иметь ряд с валентностью 3 и валентность 4, ученый отнес его к аналогам титана и циркония. Какой-то из оставшихся трех загадочных элементов должен был в этом случае занять место между барием и цезием: ученый несколько раз исправлял места в различных прижизненных табличных выражениях системы лантан и диим, пока в 1877 г. пришел к выводу о близости атомных весов лантана, церия, диима и что они должны выступать последовательно в одном периоде, а самый с высоким атомным весом должен быть отнесен к следующему периодическому седьмому периоду. Но в этом случае диим должен находиться в пятой группе и иметь оксид Dit_2O_5 . Однако Браунер при попытке синтезировать этот оксид потерпел неудачу. Таким образом, редкоземельными элементами получалось все не так просто. Между диимом не стало диима, вместо него появились празеодим и неодим, редкие земли плодились одна за другой. Ученый следил за размножением элементов и не торопился делать вывод.

Т а б л и ц а I5

Последняя приведенная таблица элементов Д.И. Менделеева

ТИПИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	
Ar Kr Xe	K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br	Rb Sr Y Zr Nb Mo Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I	Ba La Ce	Yb	Ta W	Th U	Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi	Pt Au Hg Tl Pb Bi	Au Hg Tl Pb Bi	Pt Au Hg Tl Pb Bi	Ir Os	Rh Ru	Pd Ag Cd In Sn Sb Te I	Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br	Co Fe	Ni Cu	Zn Ga Ge As Se Br	Cd In Sn Sb Te I

БОЛЬШИЕ ПЕРВООБРАЗЫ

Т а б л и ц а I6

Таблица с табл. I5 с типическими элементами, смещенными влево

H	He	Li	Be	B	C	N	O	F											
	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl											
	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn											
	Kr	Rb	Sr	V	Zr	Nb	Mo												
	Xe	Cs	Ba	La	Ce														
			Yb		Ta	W													
					Th		U												

Так, великий ученый намеренно не включил одиннадцать редкоземельных элементов в свою систему элементов. Он знал, что они по известным тогда свойствам представляют "своего рода разрыв", требующий изучения. Этим он как бы раскрыл двери для будущих кропотливых изысканий и бурных, до сих пор не прекращающихся споров о месте редких земель в системе элементов Д.И.Менделеева. Эти исследования и споры перешли, как известно, от лантаноидов к актиноидам. Осторожность Д.И.Менделеева в суждениях о редкоземельных элементах оказалась вещей!

Теперь возвратимся к короткой форме таблицы системы элементов, представленной в современном ее виде (табл.9). Она, как мы показали, логически вытекает из таблицы 8, где удвоены длинные периоды. Вслед за первой обширной статьей "Соотношения свойств с атомным весом элементов" Д.И.Менделеев опубликовал в 1870 г. статью "Об атомном объеме простых тел", продолжавшую разработку и разъяснение отдельных сторон и деталей открытого закона. В ней он дал следующую таблицу. Мы видим, что данные табл.17 точно напоминают табл.8. В 1871 г. в упомянутой выше статье "Периодическая законность химических элементов", опубликованной в *Анналах Либиха*, была представлена форма таблицы 18. Мы видим, что она достаточно точно напоминает современную короткую форму таблицы 9, естественно, для известных тогда Д.И.Менделееву элементов. И наконец, последний прижизненный вариант короткой формы изображен в табл.19. Они ничем принципиально не отличаются от нынешней широкоизвестной формы таблицы. Рассмотрим короткую форму таблицы системы элементов Д.И.Менделеева, однако здесь отметим следующее.

Если не касаться современных семейств лантаноидов и актиноидов, то можно заметить, что Д.И.Менделеев предсказал существование не только скандия, германия и галлия, открытых при его жизни, но и технеция (экомарганец), рения (двимарганец), полония (двителиур), астата (экаиод), франция (экацезий). Он оставил места для радона и гафния. Лишь в одном случае подвели великого химика редкоземельные элементы, а именно в том, что после лантана по атомному весу следовал церий, единственный среди редкоземельных элементов, имевший явственную склонность в окислительных условиях переходить в четырехвалентное состояние, и это явилось основанием для утверждения, что церий - аналог циркония.

Убежденный в том, что им открыт один из фундаментальнейших и замечательнейших законов природы, Д.И.Менделеев писал в канун

Д-р Т. Г.: "Осмеливаюсь назвать предлагаемую ныне систему - е с -
т е с т в е н н о ю с и с т е м о ю э л е м е н т о в, пото-
му что сравнения, уже сделанные мною относительно множества бсгее
ли менее точно наблюдаемых признаков не только элементов, но и
разнообразных их соединений, показали мне, что ни в одном случае
не встречается ни одного препятствия для применения этой системы
к изучению свойств элементов и их соединений, а напротив того,
сложные свойства элементов и их соединений при этой системе полу-
чают ясную, а иногда и неожиданную простоту и последовательность"
[1, с.75]. Стоит ли добавлять к этому великолепному определению
Д.И.Менделеева, что е с т е с т в е н н о с т ь открытого им
закона, е с т е с т в е н н о с т ь систематизации элементов в
соответствии с положениями этого закона имели истинно революцион-
ное значение в химии, подводя е с т е с т в е н н о ю и един-
ственно правильную научную базу для познания и развития этой на-
уки.

§3. ДО И ПОСЛЕ ОТКРЫТИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Знание науки требует не только материала, но и плана, гармонии, воздвигается трудом, необходимым, как для заготовки материала, так и для кладки, для выработки самого плана, для гармонического сочетания частей, для указания путей, где можно добыть наименьший материал. Тут поле истинным открытиям, которые делаются... усилием массы деятелей, из которых один есть только выразитель того, что принадлежит многим ...

Д.И.Менделеев [10, I-9]

Если попытаться осмыслить историю химии в крупном плане, не вдаваясь в подробности, то покажется, что до открытия закона периодичности свойств химических элементов химия, как наука, имела дело с совершенно бесформенной грудой материальных осколков, называемых в то время простыми телами (понятие "химический элемент" установилось после утверждения закона), каждое из которых обнаруживалось в природе независимо друг от друга. Свойства этих простых тел, их склонность взаимодействовать друг с другом и образовывать при этом более сложные тела (то, что мы теперь называем веществами) изучались без руководящих идей, без каких-либо ограничивающих принципов, оттого в сходстве и различиях известных элементов и образованных ими веществ путеводные закономерности усматривались плохо. Последнее приводило к тому, что на совершенно не поддающейся какому-либо упорядочению грудке материальных индивидуальностей нарастало, накапливаясь, благодаря подвижническому труду неисчислимых искателей чудес и истин, хаотическое нагромождение химических сведений, еще менее поддающихся обзору, осмыслению, нахождению связи между общим и индивидуальным. Если придерживаться приведенной в эпиграфе к данному параграфу менделеевской образности, то предменделеевский в истории химической науки период представляется как время, когда не было не только здания и плана, но и заготовок, хотя уже имелся какой-то материал в виде разнообразных и часто противоречивых фактов, из которых можно было при зорком и умелом подходе отобрать нужное и самое достоверное для заготовок. Но такое представление было бы не вполне справедливым, ибо страдало бы некоторой однобокостью, проистекающей из того, что заготовки, как правило, изготавливаются в

том случае, когда уже имеется план (проект) здания, когда уже видятся части целого. Однако история науки показывает, что отдельные заготовки, в особенности отдельные опорные части фундамента здания, оформляются, изготавливаются стихийно, еще до плана, под неумолимым напором материала, под мощным натиском научных фактов. Такими заготовками для фундамента системы элементов Д.И. Менделеева, системы, основанной на открытом им законе о периодичности свойств элементов, являлись три закона: закон постоянства состава, закон эквивалентов, закон простых кратных отношений. Эти законы, открытые в порядке обобщения известных фактов, получили свое завершение и утверждение после того, как Дальтон развил и обосновал представление о том, что материальный мир состоит из атомов и все многообразие сущего ничто иное, как результат взаимодействия этих наименьших частиц материи.

Закон постоянства состава был открыт в начале XIX в. французским ученым Прустом. Вот как он формулировал открытый им закон: "Соединение есть привилегированный продукт, которому природа дала постоянный состав. Природа, даже через посредство людей, никогда не производит соединения иначе как с весами в руках, — по весу и мере. От одного полюса к другому соединения имеют тождественный состав... Никакой разницы мы не видим между окисью железа южного полушария и северного; японская киновшь; хлористое серебро совершенно тождественно, происходит ли оно из Перу или из Сибири; во всем свете имеется только один хлористый натрий, одна селитра, одна сернокальциевая соль, одна сернобариевая соль. Анализ подтверждает эти факты на каждом шагу" [4, с. 15].

В истории науки известна ожесточенная полемика между Прустом и другим французом, знаменитым химиком Бертолле, который придерживался того взгляда, что химические соединения имеют состав, который изменяется в зависимости от условий синтеза. В будущем химическая наука обнаружит и соединения изменяющегося состава, и сам Д.И. Менделеев отметит это свойство в некоторых классах соединений, однако закон постоянства состава, утверждавший в природе привилегию продуктов, имеющих точное соотношение элементов, сыграл громадную роль в идентификации и упорядочении взгляда на химические явления. Можно легко представить выдающееся значение закона постоянства состава при исследованиях, приведших Д.И. Менделеева к открытию периодического закона, если учесть, что сходство и различия соединений, в которые вступают

элементы между собой, были главным критерием установления периодичности химических свойств в зависимости от атомного веса. Такие сопоставления и сравнения могли делаться, естественно при четкой уверенности, что одно и то же соединение в любых условиях (если эти условия не приведут к химическому разложению или взаимодействию) имеет один и тот же состав.

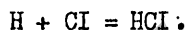
З а к о н э к в и в а л е н т о в во времена Д.И. Менделеева и до него чаще назывался законом паев. Пай или соединительный эквивалент данного элемента в соединениях определялся весовым количеством его, приходящимся на одну весовую часть водорода или на восемь весовых частей кислорода. Сам смысл закона, следовательно, сводился к тому, что элементы соединяются между собой не иначе, как в количествах, кратных паям или эквиваленту. Мы уже привели пример того, как Д.И. Менделеев, опираясь на этот закон, предсказывал атомные веса элементов, устанавливал формулы высших оксидов.

И наконец, з а к о н п р о с т ы х к р а т н ы х о т н о ш е н и й характеризует природное свойство элементов связываться между собой по принципу наибольшей простоты, т.е. образовывать молекулы из небольшого целочисленного количества атомов элементов, участвующих в реакции. Естественно, что закон эквивалентов и закон простых кратных отношений взаимно дополняют друг друга, и наилучшей иллюстрацией использования Д.И. Менделеевым громадного значения этих законов для создания системы элементов явились те простейшие гидриды и оксиды, с помощью которых великий химик демонстрировал в своих таблицах групповые характеристики элементов.

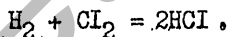
Мы теперь хорошо знаем, что современная химия имеет дело и с веществами, которые по своей природе не подчиняются этим стехиометрическим законам. Однако представляется, что для развития химии до менделеевского периода было необходимо, чтобы в споре с Бертолле победил именно Пруст и чтобы изучение химии основывалось на свойствах той подавляюще большей части химических явлений, где безраздельно господствуют законы стехиометрии. И победили здесь не только Пруст и другие сторонники закона постоянства состава, а победила, как всегда, сама диалектика познания, сама разумная последовательность овладения истиной, когда исключение может быть осмыслено лишь после изучения и постижения правды.

Когда Д.И. Менделеев начал размышлять над проблемами, приве-

этими его к открытию периодического закона, эти краеугольные
 положения химической науки считались общепринятыми. И тем не
 менее химия переживала в этот период "смутное время". Дело в
 том, что для того, чтобы четко применять закон стехиометрии
 и интерпретации опытных фактов, необходимо было еще уметь доста-
 точно точно определять атомный вес и отличать его от эквива-
 лентного веса; необходимо было иметь четкое представление о том,
 что такое частица (так тогда называли молекулу) и что такое атом.
 А для этого надо было признать один закон природы, который, в от-
 личие от законов стехиометрии, не имеет исключе-
 в и й и в этом смысле имеет абсолютное и всеобъемлющее значе-
 ние. Закон этот, выдвинутый в виде предположения в десятых го-
 дах XIX столетия итальянцем Амедео Авогадро и носящий имя этого
 ученого гласит: в одном и том же объеме любого газообразного ве-
щества при всех прочих равных условиях содержится одинаковое ко-
личество частиц. Этот закон подсказывал простейший способ опре-
 деления атомных весов веществ в газообразном состоянии путем
 сравнения значений веса равных объемов газов при одних и тех же
 условиях. И не только атомных весов. Например, в то время пред-
 полагалось, что образование соляной кислоты протекает по реакции:



Если исходить из закона Авогадро, объем получившейся газообраз-
 ной соляной кислоты должен быть в два раза меньше объема исход-
 ной смеси. На самом деле при протекании реакции объем газа не
 менялся. Французский ученый Жерар высказал смелое предположение,
 что молекулы водорода и хлора двухатомны, и этим объясняется не-
 изменность объема:



Поэтому закон Авогадро иногда называют законом Авогадро-Жерара.
 Следовательно, закон этот позволял определять не только атомные
 веса газов, но и количество атомов, объединенных в молекулу в
 этих газах.

Теперь известно, что дальнейшее проникновение в суть зако-
 на Авогадро привело к определению фундаментальной постоянной
 природы, называемой числом Авогадро и имеющей значение $6,023 \cdot 10^{23}$.
 Оказалось, что одна грамм-молекула (т.е. весовое коли-
 чество вещества в граммах, численно равное молекулярному весу) в
 любых условиях содержит это и только

э т о ч и с л о м о л е к у л. Между тем в первоначальном виде, как можно судить по приведенному выше определению, действие закона Авогадро относили лишь к газам. Однако и при этом суженном понимании сути этого закона, он мог бы быть сразу же широко и плодотворно применен, как это и делалось впоследствии, к изучению веществ в газообразном состоянии, если бы он был понят и принят ведущими деятелями химической науки. Этого, к сожалению, не случилось. Исторические перипетии, связанные с открытием, пониманием, развитием и применением закона Авогадро-Жерара, напоминают нам о том, как во все времена путь к истине пролегал через судьбы людей, причастных к ее открытию и утверждению; через судьбы, порою трагические. Жерар, развилший и утвердивший в науке закон Авогадро, давший, используя этот закон, наиболее совершенную таблицу атомных весов, умер в 1856 г. в возрасте сорока лет, потому что научные истины, которым он был предан и служил безраздельно, не принесли ему при жизни ни признания, ни средств к существованию. Теперь можно понять, где находились корни "смутного времени" и почему ведущие химики мира собрались на Международный химический конгресс в Карлсруэ (Швейцария) в сентябре 1860 г.

Д.И.Менделеев был одним из самых активных участников этого конгресса, потому что он как никто более понимал, что пора положить конец "смутному времени". 26-летний Д.И.Менделеев мастерски описал ход конгресса в письме своему учителю А.А.Воскресенскому. Письмо это имело настолько важное значение, что, по представлению А.А.Воскресенского, было опубликовано в газете "С.-Петербургские ведомости" от 2 ноября 1860 г. Конгресс имел целью прийти к более точным определениям понятий атома, молекулы, эквивалента, атомности и т.д., т.е. понятий, которые с однозначной определенностью вытекали из атомистики Дальтона, из законов стехиометрии и закона Авогадро, если бы эти законы (в особенности последний!) признавались и применялись ведущими адептами химии. После конгресса, где восторжески звали идеи Жерара, понятия атом, молекула, эквивалент, валентность приобрели четкий смысл; была установлена всеобщая химическая символика; прекратилась та путаница в терминах и обозначениях, которая приводила к тому, что один из редакторов химических журналов предлагал "к каждой работе, публикуемой в журналах, как к музыке, прилагать особый ключ".

Следовательно, речь идет о том, что после химического конгресса в Карлсруэ химики унифицировали термины и стали безоговорочно придерживаться тех понятий, которые наиболее соответствовали истинной сути химических явлений. Скопление одинаковых атомов, этих наименьших неделимых частиц материи, образует простое тело или элемент, скопление одинаковых молекул образует данное вещество. И элемент, и вещество при этом имеют четкую индивидуальность, т.е. четко индивидуальные свойства. Кроме того, атом элемента обладает валентностью (атомностью), т.е. способностью соединяться с совершенно определенным количеством атомов другого элемента. При этом исходят из того, что атому водорода приписывается валентность один. Численные соотношения атомов разных элементов, объединенных в молекулу вещества, определяются валентностью. Отсюда появляется и понятие эквивалента, который получается при делении атомного веса данного элемента на его валентность. Все эти положения, которыми химики пользовались и до этого, приобрели после конгресса строгие, непротиворечивые очертания, что способствовало значительному ускорению изучения свойств атомов и молекул, элементов и веществ, исследования процессов взаимодействия между ними. И, естественно, стало больше бесспорно установленных фактов, чтобы восходить от известных частных закономерностей, позволяющих устанавливать более индивидуальное, чем общее, к закономерностям, ведущим к связям между многочисленными и разнообразными химическими индивидуальностями.

Открытие закона периодичности свойств элементов есть результат именно такого восхождения от индивидуального к общему, восхождения, которое оказалось под силу только великому химику Д.И.Менделееву. И все же поражает, что Д.И.Менделеев пришел к одному из величайших обобщений в истории за столь малое время: ведь химический конгресс, до работы которого существовала путаница в самых основополагающих понятиях, состоялся всего за восемь с половиной лет до открытия периодического закона! Речь ведь идет не об оправданной научной догадке по поводу частных правильностей, а о выводе всеобъемлющего закона, который приводил в стройную систему все химические знания, накопившиеся до этого, создавал совершенно новый, строгий распорядок в изучении веществ и явлений, сопровождавших изменения, происходящие в веществах.

Теперь, когда пишут о Д.И.Менделееве и о периодическом законе, открытом им, обязательно упоминают о предсказании ученым существования многих элементов с указаниями на их состав, о том,

что большая часть этих элементов была открыта при его жизни; упоминают потому, что предсказания эти были продуктом поразительной особенности научной интуиции гения. И здесь обращает внимание следующее. Три элемента, будущие скандий, галлий, германий, были предсказаны в тот же день, когда был открыт закон периодичности, их атомные веса были указаны уже в той первой таблице, которая была названа "Опытом системы элементов"... (табл. IО). Это пример того редкостного явления в истории науки, когда открытый новый закон природы используется в самый момент открытия для предсказания новых открытий! И эта предсказательская сторона закона периодичности получила в трудах Д.И. Менделеева, посвященных периодическому закону в течение одного-двух лет после открытия, такое развитие, какое мало кому удастся повторить в естественно-научных исследованиях. Д.И. Менделеев открыл и утверждал периодический закон с такой уверенностью и решительностью, с такой силой убеждения, с такой полнотой суждений о диапазоне приложения, о великом значении открытия для настоящего и будущего в познании и развитии химии, что перед его ролью революционера-провидца в науке блекнут дела всех тех, кто до него или наряду с ним размышлял в том же направлении, что и русский химик, но по своим творческим возможностям, по взлету воображения, по смелости и уменью дерзать не шел ни в какое сравнение с последним. И все же надо помнить, что ни один закон природы не открывается на неподготовленной почве, ни одна истина, созревшая для открытия, не является уделом предчувствий только одной личности. Орел расправляет крылья во весь размах лишь на скале, воздвигнутой предшественниками и сподвижниками, на том месте, откуда хорошо видно "поле истинных открытий", как сказал бы сам Д.И. Менделеев. Гениальный Ньютон отдавал большую часть своего времени химическим опытам, однако прославился как физик, ибо во время Ньютона не была подготовлена почва, не было поля для открытий. И в этом смысле в словах Д.И. Менделеева о том, что в деле научных открытий из многих стремящихся " .. один есть только выразитель того, что принадлежит многим" (см. эпитафия), наряду со свидетельством о великой скромности ученого, заключена и большая доля истины.

Определенные закономерности, относящиеся к сходству и различию в химических и физических свойствах элементов, были замечены давно и было много попыток классифицировать известные химические элементы на этой основе. Среди авторов этих попыток изве-

это имя немца Дёберейнера, который еще в 1829 г. ввел понятие : триадах литий-натрий-калий, кальций-стронций-барий, сера-селен-теллур, хлор-бром-йод; в этих триадах атомные массы : средние члены приблизительно оказывались равными полусумме крайних членов. Были замечены также близкие свойства известных теперь триад железо-кобальт-никель, рутений-радий-полладий, осмий-иридий-платина.

В 1863 г. француз де Шанкуртуа предложил таблицу химических элементов, приведенную на рис. I. Шанкуртуа размещал элементы на цилиндре (на рис. I цилиндр развернут в плоскость), основание которого он разделил на 128 делений, а высоту на 16; это означало, что все известные элементы делились на 16 групп по свойству, а все замыкающие группу элементы имеют атомные веса, кратные 16: 16, 32, 48, 64, 80, 96, 112 и 128. На цилиндре сходные элементы должны размещаться на одной и той же образующей или вблизи нее. Элементы располагаются на спирали, имеющей угол 45° относительно образующей. Строя свою таблицу, де Шанкуртуа исходил из того, что атомные веса имеют целочисленные значения. По поводу системы элементов, предложенной де Шанкуртуа, можно заметить, что она, эта система, приводит к большому произволу. В таблице де Шанкуртуа находятся в одной группе совершенно далекие друг от друга кобальт, церий и серебро, а марганец стал близок к щелочным металлам. Кроме того, атомные веса редко когда оказывались целочисленными.

В 1865 г. англичанин Ньюлендс сформулировал закон "октав", который отмечал повторения свойств элементов через каждые семь на восьмой, подобно повторению звуков в музыкальной октаве. В таблице 20 Ньюлендса все элементы пронумерованы согласно возрастанию атомных весов. Из этой таблицы видно, как, во-первых, плохо соблюдается сходство по горизонтальным рядам (хлор-кобальт-никель или алюминий-хром-иттрий и т.д.), во-вторых, поскольку в таблице размещено только 56 элементов, а известно было 62, то в шести случаях автор вынужден помещать на одном месте по 2 элемента (кобальт-никель, диамид-молибден и т.д.), в-третьих, в таблице нет ни одного свободного места, допускающего возможность существования неоткрытых элементов, в-четвертых, нарушена без объяснения последовательность в нумерации элементов (19-18, 25-24 и т.д.). Все это свидетельствует о том, что Ньюлендс хотел выразить закономерность, чувствуемую весьма смутно, и оттого она выражена неубедительно и сумбурно.

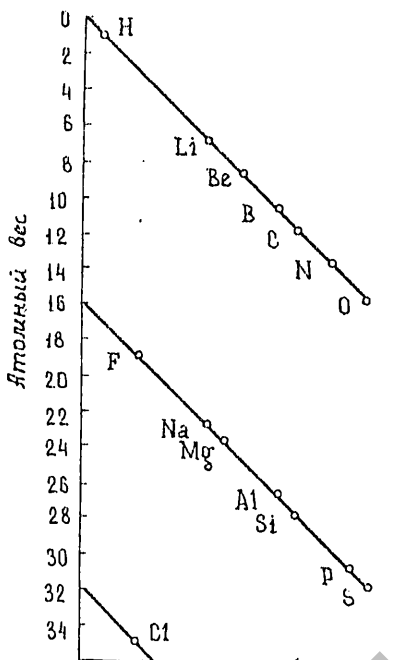


Рис. 1. Спираль де Шанкуртуа

цезия, за кальцием следует титан и т.д. К таблице автор никаких пояснений не давал, но все же эта таблица, хотя и нетвердо и робко, указывает на некоторую повторяемость свойств по мере возрастания атомного веса.

Много работал над классификацией элементов немецкий химик Лютер Мейер, опубликовавший несколько таблиц, последняя из которых была напечатана в 1868 г. В этой таблице он, подобно Одлингу, не нашел места даже для таких известных элементов, как водород и бор, не говоря уже об индии, иттрии, ниобии, тории и уране. Таблицу, более близкую к менделеевским образцам, Л. Мейер опубликовал уже после открытия периодического закона.

Из изложенного можно понять, как непосредственно перед открытием периодического закона его предчувствовали многие и в том числе те, фамилии которых мы привели, рассказывая о попытке найти порядок среди известных химических элементов. И здесь будет уместно вспомнить следующие слова Д.И. Менделеева: "Решающим моментом в развитии моей мысли о периодическом законе я считаю 1860 г. — съезд химиков в Карлсруэ, в котором участвовал...

... идея возможности периодичности свойств элементов при возрастании

Т а б л и ц а 21

Периодическая таблица элементов Ньюлендса

№ 1	№ 8	№ 15	№ 22	№ 29	№ 36	№ 42	№ 50
H	F	Cl	Co и Ni	Br	Pd	I	Pt и Ir
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 и V 45	Pb 54
Be 4	Al 11	Cr 19	Y 24	Ce и La 33	U 40	Ta 46	Th 56
C 5	Si 12	T 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Hg 52
N 6	13	Mn 20	As 27	Di и Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro и Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51

нии атомного веса в сущности уже тогда мне представилась внутренне". Следовательно, среди тех, чья мысль работала в направлении раскрытия предчувствуемой закономерности, некоторой трудно улавливаемой правильности между простыми телами природы, был прежде всего сам Менделеев. Можно полагать, что им был составлен не один десяток и, может быть, не одна сотня вариантов будущей системы элементов. Однако, в отличие от всех других, Д.И.Менделеев опубликовал свою систему элементов только тогда, когда он убедился не только в том, что открыл новый закон природы, но и в том, что этот закон описывает не обычную частную правильность, а выражает коренные свойства материи. Он видел свою задачу не только в том, чтобы констатировать найденный им четкий порядок в системе элементов, но и в том, чтобы указать, что этот порядок является совершенно необычным, но верным инструментом изучения веществ и химических явлений. На первый случай он обнаружил разрывы в составленной им системе и уверенно указал на существование неоткрытых элементов с определенными свойствами; он также обнаружил отдельные несообразности в размещении элементов и, отнеся эти несообразности к неточностям или неправильностям в опытных данных уже известных элементов, смело исправлял эти данные, точно веря (и правильно веря!) в будущее подтверждение этих исправлений.

А что делали те, кто потом претендовал (или за них претендовали) на открытие периодической законности. Ньюлендс докладывал о своем законе "октав" в Лондонском химическом обществе, но сами доказательства указываемой правильности и ее значения в химии были, по-видимому, настолько смутны, что доклад вызвал следующий вопрос одного известного профессора: "Не пробовал ли Ньюлендс расположить в таблице элементы в алфавитном порядке и не заметил ли при таком расположении каких-либо новых закономерностей?" Известно, что Ньюлендс не продвинулся ни на шаг дальше уровня, вызвавшего эту оскорбительно-ироническую реплику.

Одлинг, публикуя свои таблицы, вообще их оставлял без объяснений, все можно, потому что не видел ни грана из того, что увидел Д.И.Менделеев в составленной им системе элементов.

Более других приблизился к Д.И.Менделееву в деле открытия периодического закона Л.Мейер. Но вот, что он писал, публикуя свои данные о периодичности свойств элементов, уже после открытия закона: "Было бы преждевременно изменять донные принятые

Таблица 2I

Классификация элементов по Отлингу

Li	7	Na	23		Mo	96	W	184
G	9	Mg	24	Zn	65	108	Au	196,5
B	11	Al	27,5			112	Pt	197
C	12	Si	28					
N	14	P	31	As	75	118	Hg	200
O	16	S	32	Se	79,5	122	Tl	203
F	19	Cl	35,5	Br	80	129	Pb	207
						127	Bi	210
		K	39	Rb	85	133		
		Ca	40	Sr	87,5	137	Th	231
		Ti	48	Zr	89,5			
		Cr	52,5			138		
		Mn	55					

атомные веса на основании столь шатких точек опоры". Этот претендент на звание открывателя периодической законности не только не видел и не хотел видеть того, что уже сделал и делал Д.И. Менделеев — по исправлению неправильно определенных атомных весов с помощью разработанного им закона, но и по существу полемизировал с русским ученым, выступая против его предсказаний! Но все же надо отдать должное объективности Л. Мейера, он впоследствии писал: "В 1869 году, раньше, чем я высказал свои мысли о периодичности свойств элементов, появился реферат статьи Менделеева, в которой написано: 1) при расположении элементов в порядке восходящих атомных весов наблюдается ступенчатое (так было переведено на немецкий язык слово "периодическое" — Б.В.) изменение свойств элементов; 2) величина атомных весов определяет свойства элементов; 3) атомные веса некоторых элементов требуют исправления; 4) должны существовать некоторые еще неоткрытые элементы... Это все было Менделеевым опубликовано до меня и вообще впервые. Я открыто сознаюсь, что у меня не хватило смелости для таких дальновидных предположений, какие с уверенностью высказал Менделеев".

В истории менделеевского открытия недостаточно, может быть, обращалось внимания еще на одно разительное обстоятельство. Существует искушение представить Д.И. Менделеева как продолжателя мыслей и соображений де Шанкуртуа, Одлинга, Ньюлендса, Мейера и др., которые будто стучались в двери открытия и было достаточно дополнительного или даже не очень большого усилия, чтобы русский ученый открыл эти двери; представляется, что Менделеев, как это часто бывает в науке, лишь одним штрихом придал завершенность высказанному предшественниками. И здесь нужно прямо сказать, что открытие периодического закона шло совсем не таким путем. Д.И. Менделеев обнаружил зависимость между изменением атомного веса и свойств элементов еще, как мы уже сказали, в 1860 г., т.е. не позже многих других, проводивших изыскания в этой области, и ему не стоило большого труда составить, отметить внешние закономерности, как это делали названные и неназванные химики, размышлявшие над классификацией элементов. Можно смело утверждать, что он думал не о констатации видимых закономерностей, такую констатацию провести было нетрудно, он думал о составлении такой формы системы элементов, из которой одновременно вытекали ставшие теперь знаменитыми следствиями из открытого им закона. У Менделеева был особый подход к чувствуемой закономерности — подход гения-твор-

за, у других, претендовавших на открытие, — подход квалифицированного регистратора фактов и наличных, наружно видимых связей. Поэтому для Д.И.Менделеева имели несравненно большое значение исходные данные по свойствам элементов, их надежность и точность, тем или иные достижения его предшественников и современников по классификации известных к тому времени элементов. И только имея в виду это обстоятельство, можно понять глубокий смысл следующего признания великого химика: "Считаю необходимым сказать, что в своем построении периодической системы элементов я пользовался трудами прежних исследователей: Дюма, Гладстона, Теттенкофера и Ленсеа — об атомных весах сходных элементов, но мне были неизвестны труды, предшествовавшие моим: де Шанкуртуа... во Франции и Ньюлендса... в Англии. Хотя в этих трудах видны некоторые зародыши периодического закона. Что же касается исследований профессора Лотгара Мейера, касающихся периодического закона, то ... очевидно, что периодический закон был взят им в том виде, как он дан мною" [I, с.315].

В первые годы после открытия закона периодичности свойств элементов никто особого внимания не обратил на статьи Д.И.Менделеева. Никто не подозревал, что за некоторыми "грубыми" (применялся и такой эпитет) правильностями, замеченными русским химиком, скрывается событие величайшего значения, ход которого потомкам придется восстанавливать по крупицам и с трудом. Был один-единственный человек, который мог оценить историческую важность происшедшего, без колебания поверить в глубокий всеобъемлющий смысл открытой истины, и этим единственным человеком являлся сам Д.И.Менделеев. Между тем это было то время, когда химик, даже самые выдающиеся, настолько уверовали в бесплодность теоретизирования в их науке, что научные изыскания, не связанные непосредственно с экспериментом, не принимались всерьез. Были случаи, когда Д.И.Менделеева во время исследований по периодической системе элементов его друзья упрекали за отход от настоящего дела. История химии сохранила и такой случай: когда Бунзену его ученик чешский химик Браунер сказал о периодическом законе и о Менделееве, тот нетерпеливо ответил: "Идите от меня с этими догадками. Такие правильности найдете также между числами биржевого листка".

Сам Д.И.Менделеев, несмотря ни на что, неуклонно верил в триумф "догадок", но не полагал, что этот триумф так близок. Он ждал, считая, что для этого триумфа достаточно, "... чтобы хотя

с о в р е м е н е м, когда будет открыто о д н о (разрядка наша — Б.Е.) из этих предсказываемых мною тел". Но история распорядилась иначе: желанное "хотя... о д н о" из предсказаний сбылось уже в 1875 г., и, начиная с этого времени до самой кончины, Д.И. Менделеев был удовлетворенным свидетелем победного шествия главного детища своего научного творчества.

Если открытие периодического закона есть начало новой эпохи, то каждое из непрерывной череды сошедшихся предсказаний Д.И. Менделеева есть, несомненно, заметные вехи в развитии химии. И в этой череде сенсационное открытие галлия-экаалюминия, положившее начало триумфу периодической системы, является одним из примечательных событий в истории химии. Об этом событии рассказывалось не раз. Но стоит повторить.

Д.И. Менделеев тщательно следил за химической периодикой. В отчетах Парижской Академии от 20 сентября 1875 г. [5] ученый прочитал следующее сообщение за подписью французского химика Лекока де Буободрана: "... 27 августа 1875 года, между тремя и четырьмя часами ночи, я обнаружил признаки вероятного существования нового тела в продуктах химического исследования цинковой обманки из рудника Пьеррефит в долине Аржалес (Пиренеи). ... Исключительно малое количество вещества... не позволило мне отделить новое тело от избытка цинка, который является его спутником. Несколько капель хлористого цинка, в которых я слушал новое вещество, под действием электрической искры дали спектр, состоящий главным образом из одной узкой фиолетовой, легко видимой полосы, помещенной немного впереди 417 на шкале длин волн. Я заметил также слабую полосу 404". Новый элемент был назван галлием. В этом первом сообщении никаких других подробностей не было. Но Д.И. Менделеев, придававший большое значение спектроскопическим данным, сразу, по-видимому, заметил, что значение длины волны нового элемента находится между значениями длин волн алюминия и индия, и этого было достаточно, чтобы русский химик узнал в галлии предсказанный им экаалюминий. Д.И. Менделеев немедленно откликнулся на открытие Лекока де Буободрана, послав в Парижскую Академию статью "Заметка по поводу скрыватья галлия". В этой заметке Д.И. Менделеев с гордой уверенностью сообщил, что им в 1869 г. был открыт закон о периодичности свойств элементов. "Этот закон составляет основание полной системы элементов... периодический закон требует изменения атомных весов (разрядка наша—Б.Е.) некоторых металлов, еще недос-

точно изученных". Приводит поразительные данные, когда исследованные им, Д.И. Менделеевым, опираясь на периодическую законность, атомные веса индия, урана, церия, тория, иттрия, эрбия, дидама (или лактана) при дальнейших исследованиях оказались правыми. Далее Д.И. Менделеев дает подробнейшее описание химических и физических свойств галлия. Есть суждение о том, что Лекок де Буободран никогда не слышал о Д.И. Менделееве, об открытом им законе [6, с.114]. Трудно себе представить, чтобы такой большой химик, претендовавший на раскрытие отдельных закономерностей в химических явлениях (в частности, на обнаруженную им зависимость длин волн в спектрах элементов от атомного веса), человек большого трудолюбия и целеустремленности не следил, например, за *Анналами Либиха*. Скорее всего, он не считал, что соображения русского химика могут иметь какое-то значение в его исследовательской работе и попросту не обратил особого внимания. "Заметка..." Д.И. Менделеева была получена тогда, когда де Буободран продолжал работать над получением галлия в таких количествах, чтобы определить его плотность и другие свойства. Лишь в феврале 1876 г. французский ученый смог получить 64 мг галлия, и определенная им плотность оказалась равной 4,7. Все другие свойства, предсказанные Д.И. Менделеевым, в особенности химические, настолько поразительно совпадали с опытными данными, что де Буободран вынужден был вернуться к определению плотности: она оказалась равной 5,96, а Д.И. Менделеев предсказывал цифру 5,9! Теперь уже Лекок де Буободран вынужден был признать исключительную важность теоретических взглядов русского ученого. Таблицы, сопоставляющие свойства галлия, предсказанные Д.И. Менделеевым и найденные Лекок де Буободраном (он продолжал изучать галлий еще много лет), приводятся ныне во всех почти без исключения учебниках по общей и неорганической химии, а также во всех многочисленных работах, посвященных периодическому закону, как пример силы и значения научного прогноза в науке, когда этот прогноз базируется на точно определенных законах природы и правильном их использовании. Нельзя здесь пройти мимо меткого замечания К.А. Тимирязева: "Менделеев объявляет всему миру, что где-то во вселенной... должен найтись элемент, которого не видел еще человеческий глаз, и этот элемент находится, и тот, кто его находит при помощи своих чувств, видит его на первый раз хуже, чем видел его умственным взором Менделеев" [7].

Теперь, после примечательных событий, связанных с открытием галлия, никто не сомневался в значении периодического закона; статьи Д.И. Менделеева, посвященные периодическому закону, переводятся на французский и английский языки, проявляется всеобщий интерес к "Основам химии", где для систематизации химических фактов широко используется закон о периодичности свойств химических элементов. Теперь уже сами открыватели сообщают Д.И. Менделееву об открытии предсказанных элементов. В 1879 г. швед Нильсон открыл скандий и в статье о новом элементе писал: "Не остается никакого сомнения, что в скандии открыт экабор. Так подтверждаются самым наглядным образом идеи русского химика, позволившие не только предвидеть существование названного элемента, но и заранее указать его важнейшие свойства".

26 февраля 1886 г. немецкий ученый Винклер направил Д.И. Менделееву письмо:

"Милостивый государь,

Разрешите при сем передать Вам отпечаток сообщения, из которого следует, что мною обнаружен новый элемент "германий".
...Все указывает на то, что мы имеем дело с экасилицием.

Я надеюсь вскоре сообщить Вам более подробно об этом интересном веществе; сегодня я ограничусь, что уведомляю Вас о весьма вероятном новом триумфе Вашего гениального исследования и свидетельствую Вам свое почтение и глубокое уважение.

Преданный Клеменс Винклер" [6].

Так сбывались редкостные в истории естествознания предсказания Д.И. Менделеева. И если теперь обратить внимание на последние приближенные формы таблицы элементов, то видно, как не только не нарушал, а наоборот, укрепляя стройность системы элементов, нашли свои места в ней галлий, скандий, радий и инертные газы... Только редкоземельные элементы со своими "аномальными" свойствами да некоторое несоответствие в атомных весах, когда у предыдущего элемента атомный вес оказывался больше, чем у последующего (кобальт-никель, теллур-йод), продолжали смущать великого химика. Но эти смущающие обстоятельства просто свидетельствовали о том, насколько опередил свое время гениальный открыватель периодического закона, уверенно разросстав на таком противоречивом основании, как атомный вес, систему химических элементов, которая не изменяется, а только дополняется и развивается, как и предполагал сам Д.И. Менделеев.

§4. СХОДСТВА И РАЗЛИЧИЯ В СВОЙСТВАХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Химия..., держась понятия о многих элементах, подчиненных дисциплине общих законов, дает свое место индивидуальному.
Д.И.Менделеев [I, с.222]

Ни одно химическое явление, ни один химический процесс не может быть изучен без установления химической аналогии, химического подобия, химического сходства. Хотя в каждом конкретном случае химик приблизительно знает, что необходимо понимать под названными словами, он не сможет, по-видимому, дать строго очерченных, непротиворечивых определений, возводящих смысл этих терминов в степень научного понятия. По крайней мере, "Краткая химическая энциклопедия" обошла этот вопрос молчанием. Между тем близость в свойствах элементов (имелась в виду в основном химическая близость) являлась главным путеводителем, приведшим Д.И.Менделеева к его великому открытию. Поэтому-то он в своих "Основах химии" главу, посвященную периодической системе, назвал: "Сходство элементов и периодический закон". Однако он прекрасно понимал, что "... понятия о степени сходства нередко будут относительны, и резкости и точности не представляют" [I, с.287].

Периодическая система элементов в современном виде, как это было показано ранее, включает 105 элементов, нумерующихся в числах натурального ряда и собранных в таблицу матричного характера. Она почти без изменения сохранила ту форму, которую придал ей автор в последних прижизненных изданиях "Основ химии": неизменными остались менделеевская последовательность в ряду элементов и те восемь групп и периоды, на которые рассеян был этот ряд в соответствии с периодичностью свойств.

Ныне, когда физическая наука твердо установила, что закономерное расположение атомов от самого легкого водорода и до самого тяжелого нильсбория обусловлено точным значением заряда ядра, а периодическая повторяемость свойств - особенностями строения электронной оболочки, легко судить о месте каждого элемента в периодической системе [7,8,9]. И если теперь представить себе фантастическое положение, когда бы человечество не владело удивительными достижениями в области спектроскопического изучения структур атомов, а имело лишь научный материал, посвященный определе-

нию, выяснению, уточнению химических свойств элементов и веществ, возникла бы парадоксальная ситуация. Она бы заключалась в том, что, несмотря на горы научных данных по химическому поведению каждого элемента, по сравнению с которыми сведения, имевшиеся в руках Д.И.Менделеева, кажутся мизерно малыми и часто грубо неточными, химиками ни на шаг не продвинулись бы вперед от тех сомнений, которые благодаря интуиции гения смело преодолевал Д.И.Менделеев и которые держали в плену тех, кто претендовал в те времена на открытие периодической законности. Для предположения такой мысленно воображаемой ситуации поводов больше, чем достаточно.

Периодическая законность в современной интерпретации является следствием того, что возрастание заряда ядра по натуральному ряду чисел приводит к повторяющимся изменениям структуры электронной оболочки, резким скачкам и разрывам в постепенном изменении химических свойств. Мы теперь знаем, что обрывы сплошности на благородных газах связаны с особой устойчивостью электронной структуры последних, мы знаем также, что каждый период, начиная с четвертого, будучи большим и не вмещающийся в один ряд, благодаря промежуточному разрыву постепенности на элементах триады образует два ряда. Элементы рядов соответственно конфигурации электронных оболочек образуют группы, а последние — подгруппы, связанные с закономерными смещениями четных рядов относительно нечетных в больших периодах. Следовательно, можно говорить о некотором монотонном изменении свойств элементов в периодах и рядах, в группах и подгруппах и соответственно о сходстве свойств близко расположенных элементов в них и, пожалуй, об общем сходстве элементов в группах и подгруппах в связи с повторениями электронных конфигураций. Сходства, несомненно, есть, и именно они явились основанием для великого открытия Д.И.Менделеева, но чем глубже и точнее изучаются химические свойства элементов, тем более следует оговорок за каждым суждением о сходстве, аналогии и подобии. Источником такого положения вещей является сама суть природного закона о периодичности свойств элементов.

Сказалось, что сама постепенность, монотонность изменения свойств элементов по рядам и группам является совершенно относительной: эта кажущаяся непрерывность, монотонность на самом деле есть цепь последовательных разрывов сплошности, пределом которой является отдельный элемент с его неповторимой индивидуальностью. Самый видимый и резкий разрыв с исключительной точностью, определенностью, с выведением логических следствий был

выяснен Д.И.Менделеевым, и на основе его была им составлена периодическая система элементов. Не все в этой цепи пока ясно, но можно наметить отдельные четкие ступени внутри менделеевских рядов и групп. В 1915 г., через восемь лет после кончины создателя периодического закона, Е.В.Бироном [12] была обнаружена так называемая вторичная периодичность в изменении свойств элементов. Им было найдено, что химические (а также некоторые физические) свойства кислородных соединений элементов в главных подгруппах IV–VI групп изменяются периодически. Немонотонный характер изменений свойств в группах отмечали многие авторы до и после Е.В.Бирона. В частности, оказалось, что дополнительная (вторичная) периодичность свойств элементов в группах связана с периодичностью изменения орбитальных радиусов и средних ионизационных потенциалов [13]. Так называемые диагональные сдвиги в главных и побочных подгруппах элементов отражают близость между собой по вертикали элементов четных и нечетных рядов. Достаточно четко проявляется периодичность свойств и внутри рядов. Здесь пики энергетических (ионизационные потенциалы, энергии диссоциации молекул, теплоты атомизации и образования окислов и др.), физических (магнитные явления, атомные и ионные радиусы и др.) характеристик атомов элементов приходится с теми или иными смещениями в зависимости от выбранного свойства на срединные элементы каждого ряда.

При изучении периодической системы элементов Д.И.Менделеева обращает внимание исключительное многообразие проявления периодичности свойств. Например, своеобразие проявления периодичности в триадах III группы напоминает о неслучайности триад Доберейнера, замеченных еще в 1829 г.; не случайны, по-видимому, и квадратная матрица из шести элементов в каждой стороне Л.Мейера и так называемый закон "октав" Ньюлендса. Для геологов и геохимиков имеет исключительное значение правило четности, отражающее факт большого распространения элементов, чьи порядковые номера делятся на два и четыре, по сравнению с нечетными элементами [14]. Особо тонкие нюансы проявления периодичности свойств элементов в менделеевской системе выяснены в трудах С.А.Шукарева [15].

Рассмотрим некоторые закономерности в химических свойствах элементов по самой общепринятой короткой форме таблицы элементов Д.И.Менделеева (табл.9). Первую группу занимают только два элемента: водород и гелий. Водород имеет самое легкое ядро с одним

положительным зарядом, вокруг которого движется единственный электрон. Атом гелия имеет два заряда в ядре и два электрона в электронной оболочке. Несмотря на такую близость строения атомов, единственным общим свойством их является то, что они при обычных условиях — газы. В остальном сходства нет: гелий — самый инертный элемент, а водород — один из самых химически активных (если не самый активный) элементов.

Таким образом, если гелий уникален тем, что является самым инертным элементом на Земле (такой прочной оказалась система из двухзарядного ядра и двух электронов с атомной массой четыре) и этим как бы подзывает пример стойкости для всех других элементов галиевой группы (теперь мы знаем, что более тяжелые инертные газы оказались не такими уж инертными), то водород — первый элемент системы и первый из двух элементов первого периода — склонен быть похожим на все элементы второго периода (кроме неона), но и даже на элементы третьего периода (кроме аргона). Эти свойства водорода до сих пор вызывают споры о месте водорода в системе элементов, о чем более подробно будет сказано в дальнейшем. Остановившись кратко на особых свойствах двух элементов первого периода системы Д.И. Менделеева, мы хотели особо отметить, что водород и гелий, именно благодаря столь широкому диапазону общности свойств с другими элементами таблицы, обладают самой яркой и самой резкой индивидуальностью. Мы хотели также подчеркнуть, что именно в этих особенностях водорода и гелия заключаются и начала повторяемости свойств элементов по периодам, и начала общности свойств не только по вертикали, но и по всем другим направлениям. Водород как бы стал над следующим за ним периодом, связываясь лучами общности свойств со всеми клетками элементов, находящихся под ним. И если приглядеться к свойствам всех элементов периодической системы, станет очевидным, как каждый элемент стремится распространять лучи общности свойств к близлежащим соседям. Это может быть, в намного более узких пределах, чем водород, но зато не столь односторонне, если иметь в виду, что все другие элементы, кроме водорода, имеют своих предшественников по системе.

Второй период содержит восемь элементов. Здесь над первым двухэлектронным энергетическим уровнем $1S^2$ (оболочка гелия) заполняется второй уровень с восемью электронами $2S^2 2P^6$. И по мере заполнения образуется новый элемент, по своим свойствам вполне соответствующий положению отведенной ему клетке; в частности, литий является положительно одновалентным металлом, фтор —

стрицательно одновалентным металлоидом. Обращает внимание, что валентность элемента определяется стремлением (часто с промежуточными стадиями) атома приобрести электронную оболочку или предыдущего, или последующего инертного газа. В данном случае ради приобретения оболочки последующего неона фтор становится отрицательно заряженным одновалентным ионом, азот - трехвалентным. Естественно, потеря или приобретение соответствующего количества электронов нейтральными атомами зависит от условий химического взаимодействия. Названной закономерности, т.е. и к потере, и к приобретению электронов, правда, подчиняются не все элементы этого периода. Но об этом будет сказано позже.

Третий период содержит тоже восемь элементов. Здесь заполняется третий энергетический уровень электронной оболочки. Обращает внимание, что в отличие от периода, где половина элементов (азот, кислород, фтор, неон) - газы, в этом, третьем, периоде в газообразном состоянии в обычных условиях находятся лишь два элемента - хлор и аргон. Всем остальным элементам системы Д.И. Менделеева, кроме инертных газов (криптона, ксенона и радона), характерно конденсированное, точное, за редкими исключениями (например, жидкие галлий и ртуть), твердое состояние.

Таким образом, повторяясь, можно сказать, что в первых трех периодах менделеевской системы находятся самые легкие S - элементы (водород и гелий), у которых заполняется самый простой двухэлектронный K - уровень, и SP - элементы, начиная от лития и кончая аргоном, у которых заполняются S - и P - подуровни L - и M - уровней ($2S2P$ и $3S3P$). Эти три периода занимают в таблице элементов Д.И. Менделеева особое место. Об упомянутом, неповторимо своеобразном положении, которое присуще двум элементам первого периода - водороду и гелию, будет сказано подробнее позже. Особенности свойств элементов второго и третьего периодов сводятся к тому, что нигде в других последующих периодах так ясно, без явных промежуточных перепадов не соблюдается отчетливая монотонность при переходе от металлов начала каждого периода до неметаллов конца и не менее отчетливая периодичность (повторяемость) свойств, как в этих двух периодах. Но и нигде в других последующих периодах так ясно не сочетается индивидуальность каждого элемента с общностью свойств с ближайшим окружением. Поясним примерами.

Литий является типичным щелочным металлом. Легко отдавая валентный $2S^1$ - электрон, он в ионном состоянии имеет устойчивую оболочку предыдущего инертного газа - гелия. Этим и объяс-

няется химическая активность лития, присущая всем щелочным металлам первой группы. Первый ионизационный потенциал лития чуть больше, чем у остальных щелочных металлов, что объясняется, по-видимому, сравнительно слабой экранизацией ядра имеющимися $1s^2$ -электронами. Но это мало отражается на высокой склонности данного элемента к химическим взаимодействиям. Литий, как и другие щелочные металлы, разлагает воду, вытесняя водород, образует такие же легко растворимые бесцветные соли, как и все другие щелочные металлы. Словом, это — щелочной металл, что ни при Д.И. Менделееве, ни до, ни после него ни у кого сомнений не вызывало. И в то же время литий занимает в подгруппе щелочных металлов особое место. Например, в отличие от хорошо растворимых фосфатов, карбонатов, фторидов, других щелочных металлов, эти соли лития малорастворимы в воде. Этим литий как бы напоминает о некоторой общности свойств со свойствами ближайших соседей справа — щелочноземельных металлов, подобные соли которых тоже малорастворимы. Кроме того, к последним элементам приближает его и способность к образованию двойных солей. Естественно, что эти черты лития, при яркой общности свойств его со свойствами других щелочных металлов, в то же время определяют отличительные признаки этого металла, обуславливающие его непохожесть и индивидуальность.

То же можно сказать и о других элементах второго периода. Но особо остановимся на двух элементах — кислороде и фторе. Это — самые яркие металлоиды во всей менделеевской системе, поскольку металлоидность атомов определяется большей склонностью присоединять электроны, чем отдавать. Оба элемента чрезвычайно активны в химических взаимодействиях и, в отличие от всех других металлоидов, выступают за редкими исключениями в отрицательных валентностях, присущих их группам: кислород двухвалентен, фтор одновалентен. Если отрицательно одновалентное и отрицательно двухвалентное состояния являются главными признаками, по которым Д.И. Менделеев разместил халькогены во главе с кислородом в шестую группу, а галогены во главе с фтором в седьмую, то этот признак в отличие от всех других халькогенов и галогенов сохранен в кислороде и фторе в бескомпромиссно чистом виде, ибо все другие халькогены и галогены сравнительно легко отдают электроны, приобретая положительные валентности. Вместе с тем, каждый элемент второго периода тяготеет по свойствам к соседям по горизонтали и диагонали: литий имеет много общих свойств с бериллием и магнием, бериллий с литием, алюминий с бором, бор с кремнием и бериллием и т.д. Эта

многогранная общность свойств одновременно подчеркивает непохожесть и индивидуальность, характерную для каждого элемента ряда литий - неон.

Элементы третьего периода носят те же черты индивидуальности и общности, что и элементы второго периода, но они, эти черты, выражаются не так резко и ярко, как в случае самых легких элементов. В данном случае своеобразие в химических свойствах элементов ряда натрий - аргон заключается в том, что каждый из них по свойствам стремится стать между элементами главной и побочной подгруппы следующего четвертого периода. Особенно это характерно для магния, по химическим свойствам, помимо своего прямого аналога кальция, много похожего на цинк; алюминия, равно похожего на скандий и галлий; кремния - на титан и германий и т.д.

Приведенные особенности свойств элементов первого, второго, третьего периодов обуславливают в каждом случае трудность определения аналогии, сходства в химическом поведении их, сужают возможности точного расчета количественных характеристик на базе признаков подобия, предполагают осторожность в предсказаниях и оценках хода химических процессов. Именно на эти обстоятельства указывает известное в химии правило: характерные свойства группы наиболее полно проявляются лишь у тяжелых аналогов, начиная со второго или третьего элемента подгруппы. Это правило будет хорошо проиллюстрировано в работе при определении тепловых эффектов соединений элементов по группам с одним и тем же партнером методом потенциальной логарифмики.

Здесь уместно вспомнить, как Д.И.Менделеев подчеркивал резкость и индивидуальность свойств первых трех периодов своей системы, в то же время называл их "типическими". При этом он, по-видимому, имел в виду не только то, что с них начинаются группы и что повторяемость свойств элементов по вертикали является главным стержнем для построения периодической системы, но и то, что стремление к общности не только с элементами своей подгруппы, но и с ближайшими соседями по горизонталям и диагоналям будет присуще каждому элементу, хотя и в менее яркой, менее резкой и многогранной форме, как у элементов этих трех периодов.

С четвертого периода системы Д.И.Менделеева начинается нечто качественно новое, не наблюдавшееся в предыдущих периодах. Прежде всего, здесь содержится не восемь элементов, как это бы-

до во втором и третьем периодах, а восемнадцать. Целых десять элементов не вмещаются в те восемь клеток, которые определены делением периодов на вертикальные восемь групп, и начало которым положено элементами предыдущих двух периодов. То, что ги восемнадцать элементов суть элементы одного периода, не вызывает сомнений: в начале стоит явно щелочной металл калий с $4s^1$ -электроном в заполняющемся в этом периоде наружном уровне, а в конце — инертный газ криптон, с законченной устойчивой восьмиэлектронной конфигурацией наружного уровня $4s^2 4p^6$.

В предыдущих периодах наблюдается последовательное заполнение в начале S , а далее P — подуровней. Это же наблюдается в данном четвертом периоде — калий добавляет $4s^1$ — электрон, кальций — $4s^2$ — электрона к наружному законченному $3s^2 3p^6$ — уровню предыдущего аргона. После кальция же начинается новое явление, совершенно не встречавшееся при образовании электронных оболочек предыдущих элементов: начиная со скандия, заполнение наружного SP — уровня приостанавливается: электроны пополяют не наружный, незаполненный N (четвертый) — уровень, а предыдущий, второй снаружи M (третий) — уровень. Оказалось, этот уровень не был полностью заполнен, в нем имелись вакантные места (орбитали) для электронов, и в завершеном состоянии он должен быть восемнадцатизлектронным, т.е. дополнительно принять на себя десять электронов, образующих новый подуровень $3d^{10}$. В этом случае элементы от скандия до цинка заполняют уровень $3s^2 3p^6 3d^{1-10}$; скандий будет иметь структуру $3s^2 3p^6 3d^1$, а цинк — $3s^2 3p^6 3d^{10}$. При этом все десять переходных элементов будут иметь в наружном уровне $4s^2$, за исключением меди, на котором полностью заполняется предыдущий Is -электронный уровень, оставляя в наружном слое лишь один $4s^1$ -электрон. После цинка до криптона теперь продолжается заполнение наружной SP — оболочки: галлий имеет на наружном уровне $4s^2 4p^1$, бром — $4s^2 4p^5$ и криптон — $4s^2 4p^6$.

Остановимся на некоторых отличительных чертах четвертого и пятого больших периодов. В этих периодах d — элементы занимают особое место. Это — металлы с близкими свойствами по горизонтали. Последнее связано с тем, что все они имеют два электрона s^2 на наружном уровне, а заполняющий d — подуровень находится во втором снаружи уровне. Естественно предполагать, что по химическим и другим свойствам эти элементы должны мало различаться друг от друга, именно ввиду малого влияния заполняющегося d — уровня, экранированного снаружи двумя s — электронами. Д.И.Менделееву не была известна эта особенность в строении электронной оболочки,

но он обнаружил следующее: если разорвать эти длинные периоды на триады (железо-кобальт-никель и рутений-родий-палладий), отнеся последние к восьмой группе в качестве побочной подгруппы, то все другие элементы достаточно отчетливо занимали место в соответствии с максимальной валентностью в тех же восьми группах, характерных для второго и третьего периодов. Так, в четвертом и пятом периодах, каждый из которых теперь имел два ряда, появились главные и побочные подгруппы: к первым относились

SP-элементы, ко вторым d-элементы. Такое построение явилось следствием достаточно четко выраженной дополнительной периодичности свойств элементов внутри четвертого и пятого периодов, периодичности, позволившей разместить элементы каждого из этих периодов в два ряда. Сама степень сходства элементов главной и побочной подгруппы также испытывает некоторую периодичность: усиление (пик) этого сходства приходится на срединные элементы по горизонтали. В частности, окраинные пары калий - медь, марганец - бром (четвертый период), рубидий - серебро, технеций - йод (пятый период), хотя и выступают при химическом взаимодействии в аналогичных валентностях, но по сравнению с срединными парами скандий - галлий, титан - германий мало сходны между собой.

В размещении переходных элементов на основе их сходства с элементами главных подгрупп имеются и известные противоречия, о которых будет сказано позже. Стоит только отметить, что элементы триады оказались в восьмой группе лишь потому, что на них разрывается монотонность в увеличении валентности и в изменении других физико-химических свойств переходных элементов. Естественно поэтому, что элементы триады совершенно далеки по свойствам от своих соседей - инертных газов; лишь в пользу триады рутений - родий - палладий можно указать на их малую химическую активность, напоминающую инертность их благородных партнеров.

Четвертый и пятый периоды системы Д.И. Менделеева - прекрасная иллюстрация разнообразного проявления периодичности в свойствах элементов: периодичность проявляется и внутри периода, деля его на два ряда, и внутри ряда; периодичность проявляется и в ряду переходных элементов, в частности, пик многих свойств их приходится на срединный элемент - марганец; существование триады - это тоже проявление периодичности свойств.

Еще более разнообразно проявляется периодичность свойств в шестом и седьмом периодах. Шестой период имеет тридцать два элемента, начинается с типичного щелочного металла - цезия и за-

канчивается типичным инертным газом — радоном, который в электронной оболочке имеет третий снаружи тридцатидвухэлектронный уровень, вследствие заполнения этого уровня сверх $4s^2 4p^6 4d^{10}$ еще четырнадцать так называемых f -электронами, и этот уровень радона имеет четыре подуровня и полностью описывается, как $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$. Седьмой период является незакопченным, он обрывается на сегодня на сто пятом элементе и имеет пока известные девятнадцать элементов. Из строения электронной оболочки элементов этих периодов можно заключить, что они наряду с восемью sp -элементами (главная подгруппа), с десятью d -элементами (побочная подгруппа) содержат еще четырнадцать f -элементов. К f -элементам относятся лантаноиды в шестом периоде и актиноиды в седьмом. Эти f -элементы, в особенности лантаноиды, обладают особо близкими друг к другу свойствами. Это обусловлено тем, что заполнение f -электронами осуществляется на третьем уровне снаружи. Следовательно, f -элементы должны быть еще ближе по свойствам, чем d -элементы, у которых заполняется второй снаружи уровень.

Здесь, в этих последних двух периодах, содержащих самые тяжелые элементы системы Д.И. Менделеева, в общем сохраняется периодичность свойств, присущая всем другим периодам, и в то же время к ним добавляется периодичность свойств внутри f -элементов, а также периодичность в свойствах последующих элементов, вызванная таким же следствием заполнения f -электронами N и O -уровней электронных оболочек, как и в случае заполнения d -подуровней.

Последнюю мысль, по-видимому, необходимо пояснить. Если сокращения начинает заполняться 3 d -подуровень, это означает, что на M -уровне, как это отмечалось выше, существовали вакантные орбитали; это означает также, что M -уровень, в силу неполноты заполнения, был в какой-то мере рыхлым, о чем свидетельствуют большие величины ионных и атомных радиусов предыдущих щелочных и щелочноземельных элементов. Резкое уменьшение этих величин с началом заполнения d -подуровней, а также закономерное уменьшение по мере заполнения (с некоторым минимумом где-то средних элементов в соответствии с внутренней периодичностью в d -семействах) указывает на то, что полностью заполненный 3 d -подуровень определяет завершенность M -уровня и, в силу этого, связь электронной оболочки с ядром становится жесткой, а структура ее компактной

Естественно, что это же относится и к другим более высоким уровням, где заполняется d -подуровень.

То же можно сказать и о так называемом лантаноидном скачке. И когда говорится о периодичности свойств, названных заполнением d - и f -подуровней, имеются в виду не только последствия d - и f -скачка в самих рядах d - и f -элементов, но и те скачки, которые связаны с началом и окончанием заполнения этих подуровней.

Таким образом, уже сама физическая интерпретация расположения элементов в таблице периодической системы, придав этой системе исключительную стойкость и строгость, предполагает в то же время то разнообразие свойств, ту переменчивость в сходстве и различиях элементов, с которыми мы сталкиваемся постоянно при изучении химических процессов. Однако наблюдение показывает, что было бы опрометчиво надеяться объяснить все нюансы подобия и индивидуальности в поведении элементов системы Д.И. Менделеева лишь на основе нынешних данных по структурам электронных оболочек. В дальнейшем мы увидим, как много еще противоречий, которые требуют дальнейших углубленных научных изысканий в развитии закона периодичности.

§5. ДЛИННОПЕРИОДНАЯ ФОРМА ТАБЛИЦЫ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ПЕРИОДИЧНОСТИ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

Для правильного понимания дела нелишне заметить, что виды расположения элементов по порядку их атомного веса, в сущности, выражают одну и ту же основную зависимость периодического свойства.

Д.И.Менделеев [I, т. I, с. 291]

Ныне общепринятая полудлинная таблица элементов Д.И.Менделеева почти полностью сохранила те черты, которые придал ей автор периодического закона (см. табл. 6). Полудлинная форма таблицы отличается тем, что в ней элементы четвертого — шестого периодов не разделены на два ряда, как в короткой форме (табл. 9), а даны в одном ряду от щелочного металла до инертного газа в порядке возрастания атомных номеров. Поэтому короткие второй и третий периоды разрываются после элементов второй группы (бериллий и магний), давая место новым десяти группам, что обусловлено появлением десяти d -элементов в последующих периодах. В этой форме таблицы, хотя через обозначения в нумерации групп и указывается принадлежность d -элементов к подгруппе "B" соответствующей группы, но все же подчеркивается особое, среднее положение переходных металлов, как качественно нового семейства элементов, возникшего в результате качественных изменений в структуре электронной оболочки по мере утяжеления ядра; как нового семейства элементов, имеющего свои внутренние законы периодичности, о которых было упомянуто выше. Отсюда понятна логика разворачивания первых двух (четвертого и пятого) длинных периодов в один ряд: Д.И.Менделеев всегда старался подчеркивать наряду со сходством и закономерные различия элементов. К сожалению, в теперешнем виде полудлинной формы таблицы менделеевская логика расположения элементов каждого периода, горизонтальный ряд, имеющий четкие границы (щелочной металл в начале, инертный газ — в конце), не нашла своего продолжения, в результате в шестом и седьмом периодах лантаноиды и актиноиды оказались втиснутыми в клетки лантана и актиния. Может быть, последнее явилось следствием того, что ныне недостаточно обращается внимание на категорическую склонность Д.И.Мен-

делеева размещать каждый элемент в соответствующей его свойствам в своей отдельной клетке, подчеркивая этим неповторимую индивидуальность его. Ссылки на то, что Д.И. Менделееву не было известно большинство лантаноидов и актиноидов, да и об известных имел отрывочные сведения и вследствие этого не имел возможности судить о месте этих элементов в открытой им системе, являются, по-видимому, слабым оправданием. К тому же в предпоследнем прижизненном издании "Основ химии" Д.И. Менделеев писал: "Между Ce - I40 и Ta - I83 недостает целого большого периода, но ряд редких элементов (изучение их неполно), например Pr - I40,5, No - I43,6, Gd - I56, Er - I66, Yb - I73 и др., представляет, по современным сведениям, вес атома, как раз восполняющий этот промежуток, а потому в указанном месте периодическая система элементов представляет своего рода разрыв, требующий новых изысканий" [I, с.363]. Отнесение семейств редкоземельных элементов и элементов группы актиния в отдельный класс, выносимый из таблицы Д.И. Менделеева в порядке сноски, может быть, и не свидетельствует о каком-то нарушении теоретических предпосылок построения таблицы, но это до некоторой степени не способствует пониманию истинной природы закономерностей, на основе которых создана система элементов Д.И. Менделеева. В связи с этим следует сказать о некоторых общих принципах развертывания системы элементов в численно увеличивающиеся периоды.

Если следовать логике составления длинной формы таблицы Д.И. Менделеева, то в ней должны занять свое место и f -элементы шестого и седьмого периодов. Это означает, что мы должны вернуть каждый из этих периодов в один ряд с тридцатью двумя элементами в шестом периоде и девятнадцатью элементами в незаконченном седьмом периоде. В этом случае получится так называемая длиннопериодная форма таблицы, приведенная на стр.13. Подобно тому, как в полудлинной форме таблицы в четвертом и пятом периодах расположились в двух рядах соответственно d -элементы, не имеющие прямых аналогов в предыдущих периодах, так в шестом и седьмом периодах разместились соответственно в два ряда f -элементы, также не имеющие прямых аналогов в предыдущих периодах. Семейство f -элементов так же, как и семейство d -элементов, является качественно новым в системе элементов, имеющим свои внутренние закономерности.

Длиннопериодная форма таблицы, приводимая в химической и физической литературе, в редких случаях (табл.5) соответствует ес-

тественным закономерностям периодической системы Д.И. Менделеева. Принцип развертывания таблицы в такую форму заложен в первых трех периодах, где расположились легкие "типические", как их назвал Д.И. Менделеев, элементы. Следует обратить внимание, как водород и гелий, элемент 1 номер один и номер два, оказались разобщенными и расположенными в первой и восьмой группах из-за того, что по шесть элементов второго и третьего периодов не являются прямыми аналогами этих двух самых легких газов. Следовательно, в этих, втором и третьем, периодах образуются два аналогичных семейства по шесть элементов с переходными свойствами от щелочноземельных металлов - бериллия и магния до галогенов - фтора и хлора.

Длиннопериодная форма таблицы свидетельствует о некоторых обстоятельствах, вытекающих из самой природы проявления закона периодичности и связанных со сходством и различием в свойствах элементов. Выше говорилось об особых свойствах водорода, единственного элемента первой группы с переменной валентностью и в силу этого носящего в себе характерные черты элементов второго и третьего периодов (кроме аргона и неона). Следовательно, можно полагать, что если по мере удлинения периодов образуются новые семейства, то они в какой-то степени должны сохранять в себе черты предыдущих семейств и носить черты будущих семейств. В этом и заключается смысл образования побочных подгрупп d -переходных металлов: последние носят в себе черты предыдущих SP -элементов. С этой точки зрения интересно, что d -элементы, как металлы, имеют большое сходство с магнием и алюминием и отчасти с бором и кремнием, т.е. с элементами первой половины предыдущих SP -элементов, по склонности же менять свою валентность напоминают элементы второй половины периодической системы: азот, фосфор, сера, хлор. Стоит обратить внимание на сопоставление характерных валентностей SP - и d -переходных элементов; кривые изменения валентностей от порядкового номера элемента имеют одинаковый характер. И в то же время нельзя не заметить, что характерные валентности наиболее четко выражаются в рядах легких SP - и d -переходных элементов; по мере же утяжеления элементов индивидуальные черты отдельных из них выражаются менее четко, уменьшается и резкость в периодичности свойств, и в связи с этим тяжелые SP -элементы длинных рядов склонны к еще большей близости к своим побочным братьям. Это можно понять, если учесть, что все меньшим становится отношение количества электронов в недостроен-

ных валентных уровнях к общему количеству электронов в электронной оболочке, отчего действие ядра на валентные электроны ослабляется.

Новое семейство d - элементов, появившееся в системе элементов Д.И. Менделеева, начиная с четвертого периода, не было бы новым, если бы его члены наряду со свойствами, сближающими с предыдущими, не имели черты, совершенно отличные от них; если бы эти черты не вносили свой вклад во внутренние, оригинальные, только этому семейству присущие закономерности. И именно в связи с этим поиски постоянной аналогии в свойствах этих элементов со свойствами элементов главных подгрупп не всегда оказываются плодотворными. И с этой точки зрения вряд ли необходимо искать аналогии; как это часто делают, между элементами триады и инертными газами, отнесение которых к группе последних просто было связано с тем, что проявление валентностей, делавших как-то сходными предыдущие d - элементы с соответствующими партнерами по главным подгруппам, обрывалось на триадах, и в силу того, что триады по свойствам плохо напоминали элементы предыдущих и последующих главных подгрупп, они вынесены были в отдельное семейство. Спорадическое проявление рутением и осмием валентности восемь так же, как и благородство платины, - слишком большая натяжка для того, чтобы как-то роднить эти металлы с главными элементами восьмой группы. Логика таких суждений подсказывает также, что в какой-то мере натяжкой является и отнесение, например, меди и золота к первой группе, несмотря на то, что высшая и наиболее устойчивая валентность у первого - два, у второго - три. Это явное несходство в поведении элементов одной и той же группы (по короткой форме таблицы), несходство, проявляющееся особенно резко во второй половине d - семейства, сейчас обоснованно объясняют структурными особенностями электронной оболочки и, в частности, энергетическими характеристиками электронов в незаполненных уровнях. Объясняют, как некоторую аномалию. Между тем это есть утверждение закономерностей, присущих новому в данном случае семейству d - элементов. Удачное совпадение высших валентностей легких d - элементов с таковыми для sp - элементов (другие свойства совершенно различны) позволило Д.И. Менделееву создать короткую форму таблицы, которая достаточно полно и достаточно точно выражает периодичность свойств элементов, включая внутреннюю периодичность (периодичность, никак не повторяющую закономерности, связанные с главными

ми скачками щелочной металл – инертный газ). Такое совпадение не могло быть не использовано, ибо для Д.И. Менделеева проявление высшей валентности наряду с атомным весом являлось главным критерием для построения системы элементов. И все же Д.И. Менделеев считал всегда необходимым представлять в своих "Основах химии" наряду с короткой формой и длинную, так называемую пирамидальную форму таблицы (табл. 5). Приходится между тем признать, что короткая форма таблицы, компактно и наглядно передавая основную мысль открывателя закона периодичности, со временем превалирует над неожиданной и, может быть, нежелательным результатом. Это утверждение, по-видимому, требует пояснения.

Формальное сходство элементов легкой половины d – переходного семейства с соответствующими SP – элементами признавалось за коренное свойство всего семейства, в силу этого считалось естественным деление длинных периодов на ряды. Это обстоятельство не приводило, казалось, ни к каким противоречиям до тех пор, пока не были полностью открыты и изучены элементы семейства лантана и актиния: стройность короткой формы будто бы выдерживалась, и на выдвинувшиеся сбоку триады, которые по сути никуда не относились, уже перестали обращать внимание. Но эти двадцать восемь элементов, начинающиеся от лантана и актиния, индивидуальное существование которых было точно установлено, имели такие свойства, что они совершенно не находили места в короткой форме таблицы, хотя приложено было к этому немало усилий: не находили места потому, что велика была вера в абсолютной законности расположения определенной части d – элементов в качестве побочных спутников соответствующих SP – элементов. И возникли поэтому жаркие споры о месте лантаноидов и актиноидов в системе элементов Д.И. Менделеева [16, 17]. Эти споры не утихают до сих пор, и, в силу этого, четырнадцать редких земель и четырнадцать элементов семейства актиния продолжают ютиться в качестве бедных родственников в клетках лантана и актиния. Между тем отсутствие единства мнений в отношении места f – элементов в таблице Д.И. Менделеева является следствием того, что признается естественным деление периодов аргона и криптона на два ряда и находят необходимым делить таким же образом на два ряда периоды ксенона и радона; при этом полагают, что f – элементы обязаны обладать такими же чертами сходства с SP – элементами, как и d – элемент. Не обращается внимания, во-первых, на формальный (а не коренной) характер сходства SP – элементов

с d - элементами (и то только для легких d -переходных металлов) и, во-вторых, на то, что это частичное сходство, в силу своей формальности, не обязано повторяться для качественно новых семейств элементов - лантаноидов и актиноидов. Конечно, это вовсе не означает, что данные элементы не носят в себе определенные черты как предыдущих, так и последующих элементов в соответствии с общими закономерностями, присущими периодической системе: они носят эти черты общности, но уже в новом, не повторяющемся качестве.

Обратимся теперь к самим лантаноидам и актиноидам. Исследователей всегда поражала близость свойств элементов внутри этих семейств, в особенности внутри лантаноидов. Это есть закономерное продолжение тенденции уменьшения различия между элементами по горизонтали по мере изменения способа заполнения электронной оболочки: SP - элементы с заполняющимся наружным уровнем проявляют большую резкость в различиях свойств, чем d - элементы, у которых заполняется второй снаружи уровень, последние проявляют большую резкость в различиях свойств, чем лантаноиды и актиноиды, у которых заполняется третий снаружи уровень. Эти разрывы монотонности, эти скачки от SP' - элементов к d - элементам, от d - элементов к f - элементам по резкости напоминают скачки, имеющие место при переходе от периода к периоду в системе Д.И. Менделеева, и лишний раз свидетельствуют о разнообразии проявления закона периодичности.

Природа сама направляет исследователя на правильный путь. Например, не будь редкоземельных элементов, никто бы не сомневался в том, что легкие актиноиды - торий, протактиний, уран - являются прямыми аналогами гафния, тантала, вольфрама, и продолжалось бы подтягивание других актиноидов под эту мерку, несмотря, может быть, на еще более резкое проявление здесь своих "триад", своих сомнительных сходств и подобие сходства меди, серебра и золота со щелочными металлами. Только присутствие на пути к таким утверждениям редкоземельных элементов с их неподходящей для отнесения к принятым восьми группам индивидуальностью привело к выделению семейства актиноидов в прямые аналоги лантаноидам. Всплески в изменении валентности, характерные для легких актиноидов и малстатические для легких лантаноидов, не новы для системы элементов Д.И. Менделеева - такие всплески наблюдаются и в других случаях: стоит обратить внимание, как многолик по валентности сера и хлор по сравнению со своими принципиально одноликими легкими аналога-

ми — кислородом и фтором, как благородны в смысле изменчивости валентного состояния благороднейшие платина и платиноиды по сравнению с вовсе малоблагородными железом, кобальтом и никелем. Это свидетельствует о том, что тяжелые аналоги менее склонны придерживаться строгих свойств, присущих легким. Таким образом, существование многовалентных актиноидов, как тяжелых аналогов редких земель, не является исключением из правила, а скорее подтверждением правила.

Скачкообразное, но последовательное изменение свойств элементов при переходах: $S \rightarrow SP \rightarrow d \rightarrow f$ обнаруживает еще одну особенность системы элементов Д.И. Менделеева: в семействе SP — элементов легкие члены второго и третьего периодов хотя отличаются от чрезвычайно близких друг другу тяжелых аналогов, но не настолько резко, как члены первого ряда d — семейства от своих тяжелых аналогов; и уже очень непохожи аналоги в рядах лантаноидов и актиноидов. Создается впечатление, что уменьшение различия в свойствах элементов по горизонтали приводит к некоторому усилению различия свойств по вертикали. Но последнее проявляется в меньшей степени, поскольку по всей системе существует тенденция к уменьшению различия по мере утяжеления атомов, что и приводит также к уменьшению ясности в проявлении периодичности свойств.

Все сказанное выше показывает, как неоднозначны критерии сходства элементов и как необходимо поиски аналогии всегда сопровождать выяснением различий, ибо даже в вертикальных столбцах отдельных семейств элементов, где, казалось бы, должна господствовать полная аналогия, обеспечивающая монотонность изменения свойств, бывают всплески и исключения, проявления внутренних, частных периодичностей, которые было бы рискованно не учитывать, используя данные по сходству при решении химических задач. То же можно сказать относительно монотонности изменения свойств по горизонтальным рядам отдельных семейств. Еще большая осторожность должна проявляться при использовании сходства между элементами разных семейств.

§6. КОРОТКАЯ ФОРМА ТАБЛИЦЫ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА
И ЕЕ РОЛЬ В РАЗВИТИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ
О ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ЗАКОННОСТИ В СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Законы природы исключений не терпят и этим
явно отличаются от правил и правильностей...
Д.И.Менделеев [I, I т, с.323]

Длиннопериодная форма таблицы, приведенная на стр.13, выражает естественные закономерности системы элементов Д.И.Менделеева. Закономерности эти называются естественными потому, что показывают, с каких правильностей и с какого порядка начинается все сущее, и как в этих правильностях и в этом порядке в то же время заложено поражающее и непостижимое многообразие, и как наше познание является, по сути, последовательным установлением законностей, начало которым положено системой элементов Д.И.Менделеева.

Из таблицы видно, как естественный ряд элементов, соответствующий натуральному ряду чисел до 105, четко делится на периоды, строго разграниченные крайними элементами щелочной металлы - благородный газ, при этом, если расположить следующие друг за другом периоды, таким образом, чтобы щелочной металл, с которого начинается данный период, и инертный газ, которым он кончается, стояли соответственно под щелочным металлом и инертным газом предыдущего периода, то образуются столбцы сходных элементов, называемые группами. Количество этих групп увеличивается таким образом, что первый период имеет 2, второй и третий - 8, четвертый и пятый - 18, а шестой и седьмой - 32 (если полагать, что в незавершенном седьмом периоде тоже может быть 32 элемента по аналогии с количественной парностью предыдущих четырех периодов). Видно также, что группы количественно неодинаковы - появление новых семейств элементов, не имеющих прямых аналогов в предыдущих периодах, приводит к образованию новых групп, которые содержат меньше элементов, чем предыдущие: в частности, две группы S-и SP-элементов (первый период) имеют по семь элементов (включая гипотетический аналог радона), шесть групп SP-элементов - по шесть, десять групп d-элементов - по четыре и четырнадцать групп f-элементов - по два. Обращает внимание число четыре, на которое количество групп в каждом новом семействе больше по сравнению с предыдущим.

Выше говорилось, что ныне распространенными являются короткая (табл.9) и полудлинная (табл.6) формы таблиц. В обеих формах таблицы лантаноиды и актиноиды выводятся из клеток лантана и актиния вниз, за таблицу. Для короткой формы таблицы, как мы увидим ниже, такое размещение связано с тем, что здесь f - элементы так же, как и триады, это - "незаконные кометы среди расчисленных светил". Для полудлинной же формы в этом нет ничего незакономерного, если придерживаться логики понимания самого закона периодичности, заложенной в системе элементов. На это, в частности, указал В.К.Григорович [18, с.28]. На самом деле, ведь полудлинная форма таблицы - это та же нами обсуждаемая длиннопериодная форма таблицы с тем лишь отличием, что в ней все 28 членов семейства f -элементов выведены ради удобства за таблицу, и там, внизу таблицы, они показаны, как два ряда аналогов с 14 группами по два элемента в каждой.

Д.И.Менделеев открывал периодический закон, исходя из сходства элементов. Хотя для выяснения сходства он привлекал все известные в его время характеристики элементов, но все же главным критерием для него была валентность, определенная из атомных соотношений данного элемента и кислорода в высших оксидах. Открыватель закона периодичности хорошо знал особые свойства переходных металлов, отличающих их от элементов главных подгрупп, и, несмотря на то, что высшие валентности легких переходных металлов разительно совпадали с высшими положительными валентностями непереходных элементов, он все же это сходство не считал главным, основополагающим и поместил семь переходных элементов в качестве **п о б о ч н ы х** партнеров элементов главных подгрупп, хотя ради этого вынужден был вынести девять элементов в так называемые триады, называя их элементами восьмой группы. Используя эту вторичную периодичность в свойствах переходных элементов для создания короткой формы таблицы, он в то же время во всех публикациях помещал и длинную форму таблицы, показывая этим, что периоды - это главное, отправное, что определяет периодичность, а ряды - это то, что относится к свойствам длинных периодов. Между тем сам Д.И.Менделеев, по-видимому, не отдавал какого-либо предпочтения одному из следующих трех форм расположения элементов в системе, которых он придерживался: "... а) в последовательном порядке по величине их атомного веса с указанием их аналогий ... в) расположения их по периодам ... с) по груп-

пам и рядам или малым периодам..." [I, с.319]. Однако последующие толкователи периодической системы значения рядов возвели в ранг, не уступающий по значению периодам, и этим внесли немало противоречий в понимание закона периодичности. В частности, это выразилось в том, что каждый толкователь периодической системы старался разместить f - элементы по образу и подобию d - элементов. Короткая форма таблицы Д.И.Менделеева не позволяла этого сделать и поэтому "... всякий раз, когда кто-либо предлагал свой вариант периодической системы, то ряд $L_a - L_u$ всегда изображался в ней по-новому" (Иоддак). И это связано с тем, что возведение рядов в равноправное положение со вторым и третьим короткими периодами создало жесткую конструкцию, которая, если ее принимать за окончательное табличное выражение закона периодичности, создает неудобства, о которых будет сказано ниже, но, главное, не соответствует самой сути естественной природы системы элементов. Суть же теперь известна и заключается в том, что каждый новый способ заполнения электронной оболочки создает качественно новое семейство элементов, органически расширяющее периоды и обуславливающее разнообразие проявления закона периодичности внутри периодов. И поэтому постоянное акцентирование сходства d - элементов с соответствующими SP - элементами (именно на этом акценте обосновывается короткая форма таблицы) затемняет эту суть и создает впечатление, что f - элементы - это особая группа элементов, свойства которых не вытекают из общих закономерностей системы. По инерции, овладевшей умами, эта внешне обманчиво простая короткая форма была принята за основу дальнейшего развития систематики элементов по Д.И.Менделееву. Было забыто, что она выведена Д.И.Менделеевым из свойств лишь двух третей известных ныне элементов и что при жизни великого химика лантаноиды и актиноиды не были известны настолько, чтобы достаточно четко судить о их положении в периодической системе. И поскольку в дальнейшем место f - элементов в таблице Д.И.Менделеева рассматривалось, как правило, с точки зрения короткой ее формы, то естественно, что единственным способом размещения их оказалось оставление в клетках лантана и актиния. При этом значение так называемых рядов настолько канонизировалось, что в некоторых руководствах [19, с.102] лантаноиды и актиноиды стали называться "внутрирядными переходными элементами". Между тем следовало бы обратить внимание на то,

что аналогия главного элемента в одной и той же клетке с побочным элементов — это аналогия, основанная более на количественном совпадении электронов, определяющих валентность, и никак не качественном, ибо структуры этих валентных электронов, как известно, совершенно различны. И именно ввиду этого, например, характер зависимости первых ионизационных потенциалов d — элементов имеет очень малую тенденцию быть сходным с характером подобной зависимости для их "аналогов" из главных подгрупп. Точно то же можно сказать, хотя и в меньшей степени, и о первых ионизационных потенциалах f — элементов по сравнению с таковыми для d — элементов. Такая слабая корреляция наблюдается и при сравнении многих других свойств. Между тем стоит обратить внимание, как ярко повторяются кривые "первый ионизационный потенциал — атомный номер" для аналогов внутри семейств (рис.2).

Все это свидетельствует о том, как противоречива и нечетка аналогия между элементами главных и побочных подгрупп в короткой форме таблицы и еще более о том, как рискованно опираться на иллюзорную аналогию между f — элементами и d — элементами, не говоря уже об аналогии первых с sp — элементами.

Между тем есть весьма резонные с точки зрения строения валентных электронных подоболочек попытки найти каждому f — элементу свое место в короткой форме таблицы элементов Д.И. Менделеева. Предлагается, например, лантаноиды и актиноиды разместить таким образом, чтобы они подобно d — элементам, образуя в короткой форме таблицы подгруппу "B", находились в своих подгруппах "C" [18, 20, 21]. Наиболее четко такой подход к назначению определенного места каждому f — элементу в короткой форме таблицы выразил В.К. Григорович [18]. Автор считает, что если учесть особую устойчивость f — подоболочки из семи f — электронов (устойчивы, как известно, не только полностью заполненные d^1 — и f — подоболочки d^{10} и f^{14} , но и наполовину заполненные d^5 и f^7), то f — электроны сверх устойчивого сочетания из семи могут быть отнесены к числу валентных. Для иллюстрации этого соображения в табл. 22 лантаноиды и актиноиды разъяснены по соответствующим их наружному электронному антуражу группам с указанием числа электронов в подоболочках-соседах валентных электронов. В этой таблице, например, цезий имеет в наружных подоболочках $4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$ и находится в

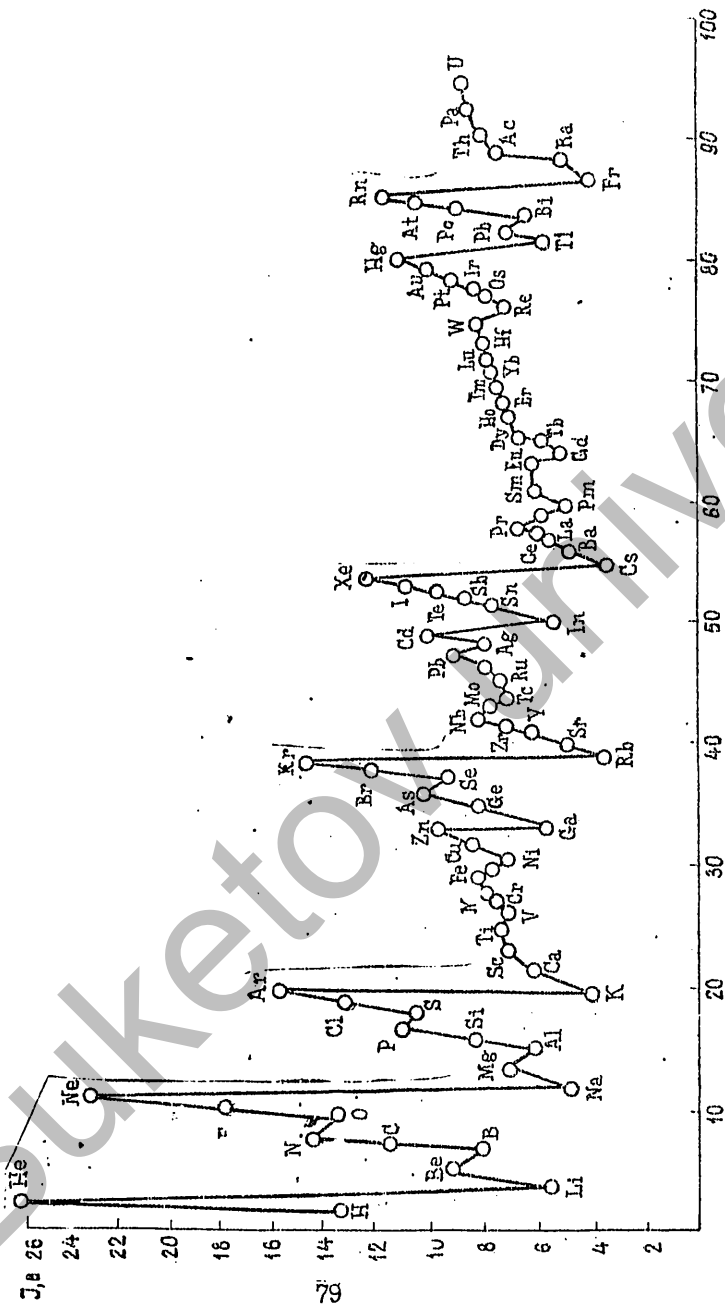


Рис. 2. Зависимость первых ионизационных потенциалов от номера элемента

SP - s - элемент

группе IV. Это означает, что церий обладает валентностью 4, которая определяется энергетически менее связанными с ядром электронами $4f^2$ и $6s^2$ (мы их подчеркнули), в сумме составляющими 4 электрона. Справа церия расположился празеодим $4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$. Здесь к валентным можно отнести $4f^3$ и $6s^2$ электроны и предписать этому лантаноиду валентность 5. В подгруппе празеодима находится, например, диспрозий $4f^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$. Этому элементу тоже можно предписать валентность 5, если предположить, что из десяти f -электронов три (сверх устойчивых семи) могли бы находиться в валентном состоянии: $4f^7 4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$. Из таблицы 22 видно, что, рассуждая в этом плане, можно вполне закономерно расположить все лантаноиды и актиноиды в соответствующих группах, кроме первой, для которой в С-побочной аналогии отказано. Таким образом, в шестом и седьмом периодах появятся элементы подгруппы "С", и эти периоды теперь уже состоят не из двух рядов, как это в канонической короткой форме таблицы, а из трех. Получается вполне стройная картина развития короткой формы таблицы элементов Д.И.Менделеева: после второго и третьего однорядных периодов менделеевских типических элементов следуют два (четвертый и пятый) двурядных периода, включающих d-переходные металлы, и, далее, два трехрядных периода, включающих наряду с d-элементами и f-элементы.

Приведенный принцип размещения f -элементов в короткой форме таблицы Д.И.Менделеева можно было бы признать вполне закономерным, если забыть при этом о главном критерии, а именно — о химическом сходстве элементов, руководствуясь которым великий ученый строил свою систему. Стоит обратить внимание на последнее, как рассеется обольщение внешней стройностью короткой формы таблицы с тремя подгруппами в каждой группе и как станет ясно, что так называемые С-подгруппы не могут иметь реального значения и познанию химических явлений способствовать не будут. Когда, например, определенной части лантаноидов предписываются валентности пять, шесть, семь и даже восемь, а они, эти самые лантаноиды, никогда, ни при каких условиях не хотят проявлять эти валентности, то такие предписания, как плод формальной логики, не приведут ни к чему путному: ни один химик не примется рассматривать, скажем, празеодим в качестве аналога (пусть побочного) мышьяка и ванадия, а прометий — марганца и брома. Этот пример показывает, насколько рискованно считать короткую форму таб-

Система элементов Д.И. Менделеева по Григоровичу

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Периоды	1	2	3	4	5	6	7	8
1	H							He
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
5	Rb	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
6	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru Rh Pd	Ag
7	Ba	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
8	La	Pr	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	
9	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	
10	Lu	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	
11	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
12	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pl	
13	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	
14	No	Lw	Lw	Lw	Lw	Lw	Lw	

лицы наиболее адекватным выражением сути периодической законности и вести соответствующие изыскания в развитии последней, канонизируя эту форму. Свидетельствует также и о том, к каким малопродуктивным последствиям можно прийти, если, возводя аналогию в рядах с d -элементами в ряд той главной аналогии, которая определяется менделеевскими типическими элементами, продолжать эту же логику применительно к f -элементам.

Между тем, как отмечалось выше, необходимо считать более закономерным наличие сходство химических свойств d -элементов с типическими элементами и их аналогами, чем сходство. Это не вызовет, по крайней мере, при обсуждении проблем периодической законности желания втянуть все d -элементы без исключения и вслед за ними f -элементы в прокрустово ложе короткой формы таблицы. А такое стремление существует. В частности, химики долгое время были убеждены, что должно существовать восьмивалентное железо, поскольку для его прямых аналогов рутения и осмия это состояние свойственно, пока, наконец, Б.Ф.Ормонт не показал, что такого состояния для железа ожидать не должно из-за особенностей строения валентных подоболочек. Это видно из следующего.

	$3d$	$4s$	$4p$	
Железо	↑↑↑↑	↑↑	↑↑↑↑	↑↑
	↑↑↑↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑		

элементов, то начнутся поиски валентных состояний от 4 до 8 для большинства лантаноидов и актиноидов, тем более для многих из них такие состояния, с точки зрения строения валентных подоболочек, как будто и допущаются. Но есть элементы, которым подобно железу даже невозможно предписать предполагаемую валентность. В частности, возьмем эрбий $4f^{12} 5s^2 5p^6 6s^2$, который находится, по В.К.Григоровичу, в УП-С-подгруппе (см.табл.22) и должен иметь валентность 7.

	4f	5s	5p	6s	6p
Эрбий	↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑	↑↑↑

основное состояние
возбужденное состо-
яние

Получается, что эрбий не может иметь валентность больше четырех. Если рассмотреть f-элементы с этой точки зрения, то можно утверждать, что предписанная валентность запрещена, например, для гольмия, туллия, эйнштейния, фермия, менделевия.

Таким образом, можно прийти, по-видимому, к выводу, что сама вера в устойчивость семиэлектронной f-подоболочки, даже подкрепленная правилом Гунда, практически плохо подтверждается, когда, основываясь на ней, ожидают раскрытия новых многообещающих закономерностей, связанных с иллюзорным существованием С-подгруппы в системе элементов Д.И.Менделеева.

Все другие попытки разместить f-элементы в короткой форме таблицы Д.И.Менделеева, как можно судить из литературы, посвященной периодическому закону, оказались также малоудачны, настолько малоудачны, что, в конце концов, один из видных исследователей системы элементов вынужден был вполне серьезно писать: "... короткая форма таблицы остается естественной лишь в тех пределах, пока объединяет S-, P-и d-элементы", и "... не может рассматриваться, как естественная" (разрядка наша - Б.Е.) при включении в нее f-элементов [22, с.237]. Они, эти попытки, и не могли быть удачными, ибо забывалось, что закон периодичности в системе элементов есть всеобщий закон природы, а последние, писал Д.И.Менделеев, "... исключений не терпят и этим явно отличаются от правил и правильностей". Аналогия между S-, P-элементами и d-элементами в короткой форме таблицы - это, вероятно, и есть та правильность (можно утверждать: частная правильность), которую нужно знать, нужно учитывать, но не нужно ей придавать такое значение, какое придавалось до сих пор, и уж во всяком случае эта частная правильность не должна стать определяющим признаком есте-

ственности и неестественности форм выражения периодического закона.

Следовательно, короткую форму таблицы надо применять как удобный, удачный способ наглядной демонстрации того, как часть d -элементов по количественному выражению валентности имеет сходство с типическими элементами и их аналогами. В то же время короткая форма таблицы наглядно и ярко показывает и то, что d -элементы так же, как и f -элементы, являются качественно новыми семействами элементов, генетически возникшими в недрах менделеевской системы.

Табличное выражение системы элементов Д.И. Менделеева должно быть таким, чтобы оно в наиболее общей и в то же время конкретной форме естественно и непринужденно демонстрировало великий закон природы. Такому требованию наиболее адекватно отвечает лишь длиннопериодная форма таблицы, которая была исходной и основной для самого Д.И. Менделеева; короткая, как известно, возникла после, для выражения разительной внутренней периодичности.

§ 7. О ДРУГИХ ТАБЛИЧНЫХ ФОРМАХ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА.
СТРУКТУРА НАРУЖНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК
И ХИМИЧЕСКАЯ АНАЛОГИЯ

Периодический закон сам подчиняет себе факты и имеет тенденцию углубить философский принцип, который управляет таинственной природой элементов.

Д.И.Менделеев [I, с.392]

Общность многих заключений термохимии значительно должна выиграть от применения к ней периодического закона.

Д.И.Менделеев [Там же, с.325]

По-видимому, главным инструментом исследования и дальнейшего изучения закономерностей системы элементов Д.И.Менделеева должна стать длиннопериодная форма таблицы. Эта тенденция уже намечается во многих учебниках и руководствах по общей и неорганической химии [29,30]. Эта форма таблицы с точки зрения ее сути ничего нового в иллюстрацию закона периодичности не вносит, она лишь является естественным развитием той длинной формы таблицы, которую Д.И.Менделеев называл "Периоды химических элементов и веса их атомов". Но если взглянуть в эту длинную форму таблицы в ее менделеевском оригинале, помещавшемся во всех прижизненных изданиях "Основ химии" (табл.15), то можно убедиться, что так называемые периодические системы элементов по Вернеру и Бору также не вносят ничего нового, ибо они есть, может быть, несколько более наглядное выражение смысла и духа, при почти точном повторении букв менделеевского варианта таблицы. Мало того, вариант Вернера включает явную ошибку: он считал бериллий и магний прямыми аналогами двухвалентных d-элементов, тогда как эти два металла Д.И.Менделеев в своей длинной форме таблицы четко относил к главной подгруппе, что и подтвердилось точно при установлении структуры электронных оболочек.

Если сомкнуть клетки двух элементов первого периода (водорода и гелия), веером развернув относительно них все остальные периоды длиннопериодной таблицы Д.И.Менделеева, получим почти точную копию таблицы по Бору (рис.3) с той лишь разницей, что аналогия натрия и магния с калием и кальцием неравноправна с аналогией первых двух элементов с переходными металлами — медью и цин-

ком. Это свидетельствует о том, что так называемая система элементов по Бору и есть та длиннопериодная форма таблицы Д.И. Менделеева, о которой ведется речь, с единственной поправкой, относящейся к актиноидам великому физик Бору были известны только первые три члена семейства актиноидов (терий, протактиний, уран), которые он отнес, исходя из их высших валентностей, к аналогам гадolinия, тантала и вольфрама. Интересно, что примерно так же поступил и Д.И. Менделеев с известными при нем элементами из редких земель.

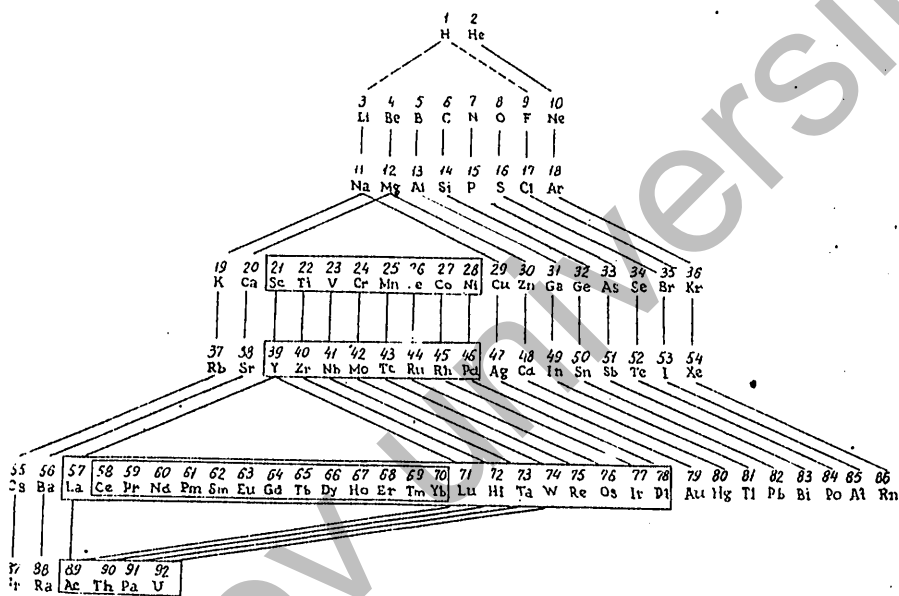


Рис. 3. Периодическая система элементов (по Бору)

Плодотворность исследований системы элементов Д.И. Менделеева на базе длиннопериодной таблицы ярко продемонстрировал В.И. Гольдхамский [23]. На стр. 89 приведена таблица элементов Д.И. Менделеева, где предсказывается существование восьмого и девятого периодов и в них нового семейства g -элементов (октадекаидов) с 18 элементами в ряду. Здесь число 18 не случайно: оно вытекает, как уже об этом говорилось, из роли числа 4 в росте количества элементов в ряду от семейства к семейству: 2, 6, 10, 14, 18. Предсказываемые тяжелые элементы в наших земных условиях неуловимы лишь потому, что состоят из тяжелых неустойчивых радиоак-

тивных атомов с чрезвычайно короткой жизнью.

Длиннопериодная форма таблицы позволяет делать и обобщения другого характера. Является ли, например, период верхним пределом выражения закона периодичности, нельзя ли ряд IOC элементов разбить на более крупные отрезки с периодической повторяемостью свойств, чем теперешние периоды? Некоторые исследования [24] свидетельствуют о том, что на этот вопрос можно ответить утвердительно. Дело в том, что шесть периодов системы (кроме первого) образуют три пары периодов-близнецов (диад), которые по периодичности свойств, достаточно точно повторяясь внутри диады, в то же время сильно отличаются друг от друга. По-видимому, диады являются как бы надпериодами, куда простирается верхний предел проявления периодичности свойств в ряду элементов.

Еще раз хотелось бы подчеркнуть, что короткую форму таблицы с размещением d -переходных элементов в побочных подгруппах, а лантаноидов и актиноидов в клетках лантана и актиния надо принимать не как выражение общей законности, которой должны подчиняться все элементы в системе Д.И. Менделеева, а как некоторый прием, использующий частный случай численного совпадения валентных состояний части d -элементов с валентными состояниями элементов коротких периодов и их тяжелых аналогов для того, чтобы обратить внимание для наглядности на внутреннюю периодичность в семействе d -элементов, когда пик высшей положительной валентности оказался на пятом (марганец), а для тяжелых d -элементов на шестом (рутений, осмий) элементе. Естественно, что необходимо знать и понимать выдающуюся историческую роль этой формы таблицы на химическом этапе развития периодического закона системы элементов.

Когда главным исходным инструментом изучения системы элементов Д.И. Менделеева станет длиннопериодная форма таблицы (табл. 5), разумеется, возникнут трудности. Эти трудности будут связаны с инерционным сопротивлением к любой ломке той привычки, которая выработалась на базе постоянного стремления по возможности стройно (хотя это и не получилось, и не должно было получаться) разместить все элементы в восемь групп по характерным валентностям. Но если обратить внимание, как малорезонно относиться к восьмой группе большинство элементов триады, даже отдаленно не показывающих способность быть восьмивалентными, а к третьей группе актиноиды, большая часть которых не очень желает быть в трехвалентном состоянии, то станет ясным, что о валентных состояниях каждого семейства нужно судить особо, как о свойстве, вытекающем из его внут-

ренных закономерностей. Конечно, это вовсе не означает отсутствие аналогий, сходства в этих закономерностях между семействами, группами и рядами элементов. Такие аналогии и сходства есть: их надо искать и находить, ибо они являются следствием цельности и взаимосвязанности отдельных частей, вплоть до отдельных элементов всей периодической системы Д.И. Менделеева. Одним из самых значительных проявлений сходств в этом смысле является знаменитая побочная аналогия d-элементов с sp-элементами, использованная Д.И. Менделеевым для создания короткой формы таблицы. Все это, однако, не должно стать препятствием к рассмотрению последней, проявившейся до сих пор чуть ли не окончательным и как бы неизбежным прообразом к иллюстрации периодической законности, в порядке исторического этапа в развитии представлений о системе элементов Д.И. Менделеева. По-видимому, в длиннопериодной форме таблицы необходимо номера групп составить такими же, как и прежде, а триадам и семейству f-элементов предпослать примечания о их возможных валентностях, как показано в табл. 23. Такая форма иллюстрации периодической законности будет несколько, может быть, громоздкой по сравнению с привычной короткой формой таблицы, зато она будет точно соответствовать выясненным ныне закономерностям в системе элементов и лишит нас неосознанного стремления предлагать свои законы природе.

Соответствие длиннопериодной таблицы системы элементов Д.И. Менделеева периодической законности на данном этапе ее развития выражается еще и в том, что в ней совершенно четко устанавливается химическая аналогия в вертикальных столбцах: в них сходства отмечаются в большей степени, чем различия. Естественно, что даже при этом отдельные ряды в семействах, отдельные группы и отдельные элементы проявляют только им присущее своеобразие. Самыми яркими из них являются всплески валентностей тяжелых элементов триад, тяжелых f-элементов и др., о чем уже упоминалось. Тяжелые элементы шестого периода (золото, ртуть, таллий, свинец, висмут) при общем усилении сходства между собой, то же время проявляют такую уникальную противоречивость в своих свойствах, что даже напрашивается сравнение с проявлением разнообразных, часто противоречивых генетических признаков предыдущих поколений (в данном случае — предыдущих элементов, начинающихся от одного водородного корня) в живых организмах. Эта противоречивость должна в неменьшей степени проявляться (и она проявляется) в ряду актиноидов.

Сходство, естественно, в сильной степени зависит от проявля-

							2
							He
							4.003
		5	6	V 7	8	9	10
		III 2 II B 3	IV 2 III C 4	III 2 II N 5	II 2 O 5	I 2 F 5	0 2 Ne 8
		10.02	12.01	14.008	16.0	19.0	20.183
		III 2 II A 3	IV 2 III Si 4	V 2 IV P 5	VI 2 V S 5	VII 2 VI Cl 7	0 2 Ar 8
		26.91	28.06	30.98	32.06	*5.46	39.944
29	30	31	32	33	34	35	36
III 2 II Cu 3	II Zn	III 2 II Ga 3	IV 2 III Ge 4	V 2 III As 4	VI 2 IV Se 5	III 2 II Br 3	VIII 2 D Kr 8
63.54	65.38	69.72	72.60	74.91	78.96	79.92	83.7
47 2 III 8 II 18 I Ag 10 12 0	48 2 II Cd 10 18 2	49 2 III 8 II 18 I In 10 13 3	50 2 IV 8 III 18 II Sn 10 14 4	51 2 V 8 III 18 II Sb 10 15 5	52 2 VI 8 IV 18 III Te 10 16 6	53 2 VII 8 V 18 II I 10 17 7	54 2 VIII 8 X 18 Ar 8
107.88	112.41	114.71	118.70	121.76	127.61	126.92	131.3
79 2 III 8 II 18 I Au 10 12 1	80 2 II Hg 10 18 2	81 2 III 8 II 18 I Tl 10 13 3	82 2 IV 8 III 18 II Pb 10 14 4	83 2 V 8 III 18 II Bi 10 15 5	84 2 VI 8 IV 18 III Po 10 16 6	85 2 VII 8 V 18 II Al 10 17 7	86 2 VIII 8 32 8 O Rn 18 8 8
197.2	200.61	204.39	207.21	209.00	210	[210]	[222]

Buketov university

емой валентности. Это наглядно показал Б.В.Некрасов [25, с.234-237], выдвинув теорию так называемых электронных аналогов. Полнота аналогии, по Б.В.Некрасову, связана со сходством электронных структур элементов в валентных состояниях. Это можно продемонстрировать следующей таблицей:

Валентность	Структура электронной оболочки										
	Ванадий, V		Фосфор, P		Мышьяк, As						
-3	-		2	8	8	2	8	13	8		
0	2	8	II	2	2	8	5	2	8	18	5
+3	2	8	IO		2	8	2	2	8	18	2
+5	2	8	8		2	8		2	8	18	

"Как видно из приведенных сопоставлений, - пишет Б.В.Некрасов, - мышьяк является структурным аналогом фосфора при валентностях -3, 0, +3; но перестает быть им при валентности +5. С другой стороны, ванадий, не имеющий при низких валентностях структурного сходства с фосфором, становится при валентности +5 его непосредственным аналогом". Здесь не случайно говорится лишь о структурной аналогии. Этой осторожностью, по-видимому, автор хочет подчеркнуть, что структурная аналогия не всегда соответствует химической, к которой постоянно устремлен интерес химика.

Действительно, о большем химическом сходстве пятивалентного ванадия со своим "непосредственным аналогом" пятивалентным фосфором по сравнению с пятивалентным мышьяком трудно говорить, ибо, если, например, фосфаты и ванадаты проявляют в какой-то степени большую близость свойств, чем арсенаты и ванадаты, в то же время, например, пятивалентные ванадий и мышьяк образуют сульфосоли и соответствующие сульфиды, что для фосфора нехарактерно. О разительном несоответствии структурной аналогии химической свидетельствует сопоставление по валентности рядом находящихся элементов шестой группы - серы, хрома и селена.

Валентность	Структура электронной оболочки										
	Хром, Cr			Сера, S			Селен, Se				
-4				2	8	10	2	8	18	10	
-2	2	8	13	I	2	8	8	2	8	18	8
0	2	8	13	I	2	8	6	2	8	18	6
+4	2	8	10		2	8	2	2	8	18	2
+6	2	8	8		2	8		2	8	18	

несмотря на то, что в шестивалентном состоянии хром является "непосредственным аналогом" шестивалентной серы, никто не сможет указать, что триоксид серы и сульфаты более близки к триоксиду хрома и хроматам, чем к триоксису селена и селенатам. Следовательно, выяснение аналогии по сходству структуры электронных оболочек атомов элементов в валентных состояниях не всегда помогает установлению действительной химической аналогии. Здесь опять-таки разительно сказывается иная природа хрома, как d -переходного элемента, чем природа sp -элементов - серы и селена. Из всего сказанного, в то же время, можно сделать заключение о том, как электронная структура атомов и ионов неоднозначно определяет химические свойства элементов и как много здесь нюансов, не поддающихся пока учету.

И все же определяющая роль структуры электронной оболочки атомов в установлении химической аналогии несомненна. "Решающую роль для химических свойств... играет самая внешняя оболочка. Уже несравненно менее выражена зависимость свойств атомов и ионов от второго снаружи слоя..."[‡] Значение структуры еще более глубоко лежащих слоев сводится почти к нулю" [25, с.235]. В.К. Григорович [8, с.26] считает, что "на свойства элементов оказывает влияние строение всех, даже самых глубоких электронных оболочек. Однако наиболее резко проявляются различия строения самой внешней оболочки, несколько меньше - строение второй (считая от наружной) оболочки, еще слабее - третьей и т.д."

В этих суждениях, несомненно, заключена истина. В связи с этим стоило бы обратить внимание на следующее обстоятельство.

Известно, что главные элементы первой группы (литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций), как и главные элементы последней восьмой группы (инертные газы), являются прямыми аналогами. Аналогия элементов в этих группах наиболее совершенна, наиболее несомненна, тем не менее заметные смещения в свойствах легких щелочных металлов, в особенности лития, отмечал еще Д.И. Менделеев. Если посмотреть на структуры трех наружных уровней этих элементов, создается впечатление, что эти различия связаны именно с различием в них, поскольку именно они являются незаполненными и содержат вакантные орбитали и оттого в какой-то мере неустойчивы и склонны к деформации.

[‡] Здесь термины "слой", "оболочка" относятся к тому, что в данной работе названо "энергетическим уровнем" или просто "уровнем".

Элементы	Литий, Li	Натрий, Na	Калий, K	Рубидий, Rb	Цезий, Cs	Франций, Fr
Структура	I	I	I	I	-	I
трех наруж-	2	8	9	8	8	8
ных уровней		2	8	18	18	18

Из этой таблицы видно, почему из всех щелочных металлов особо отличен литий, почему смещены в свойствах натрий и калий и почему очень близки друг к другу рубидий, цезий и франций. В то же время очевидна причина того, почему каждый из таких прямых аналогов, как галогены, имеет одновременно и яркую индивидуальность:

Элементы	Фтор, F	Хлор, Cl	Бром, Br	Иод, I	Астатин, As
Структура	7	7	7	7	7
трех наружных	2	8	18	18	18
уровней		2	8	18	32

Однако аналогия и различие между элементами, имеющими близкие свойства, проявляются при химических взаимодействиях, на чем и основана приведенная выше теория об электронных аналогах. Если при этом учесть, что любое химическое взаимодействие есть в то же время результат энергетических изменений в каждом из взаимодействующих атомов, то появляется возможность судить об аналогии и различии взаимодействующих элементов по исходным энергетическим характеристикам атомов и термохимическим результатам взаимодействия последних при образовании одностипных соединений. Замечено, что существует некоторая связь между значениями ионизационных потенциалов и теплоты образования простых соединений, если сопоставить значение энтальпий для элементов, аналогия для которых предполагается в соответствии с занимаемым ими положением в системе Д.И.Менделеева, при образовании, например, соединений с одним и тем же партнером [26]. Эта зависимость может быть выражена в виде уравнения прямой:

$$\ln I_{\text{экв}} = A \cdot \Delta H + \beta.$$

Здесь $I_{\text{экв}}$ - сумма ионизационных потенциалов валентных электронов, деленное на число последних; ΔH - эквивалентная теплота образования.

Такое сопоставление для галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов показано на рис.4. Из данных рисунка можно при-

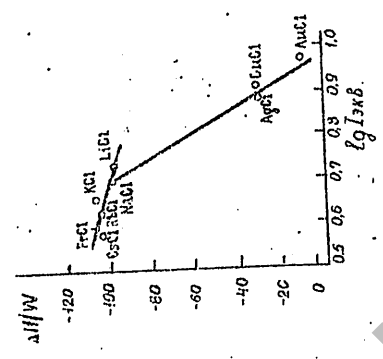
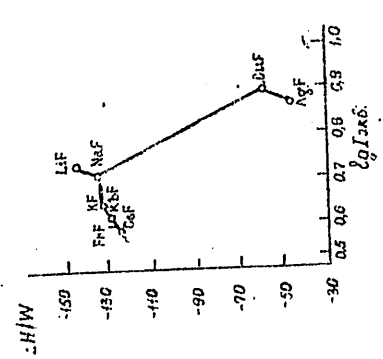
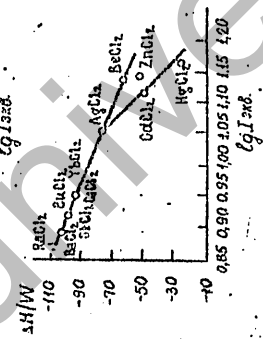
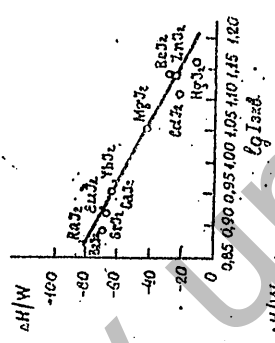
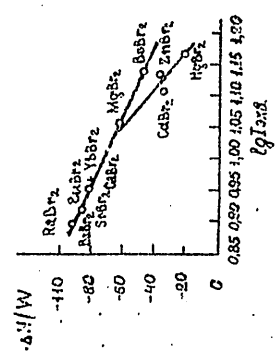
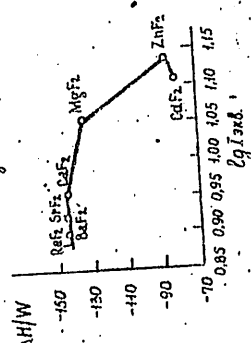
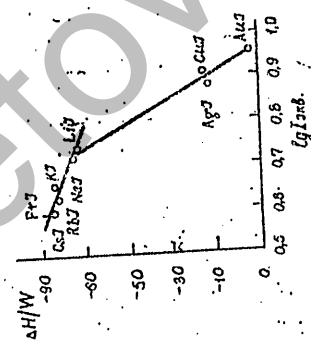
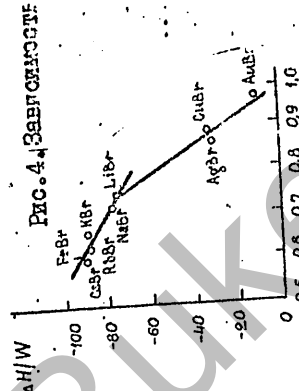
ти к следующим выводам. Фтор, как наиболее активный элемент с наибольшим поляризующим, деформирующим действием на электронную оболочку партнера, резче всех других галогенов выявляет разницу в химических свойствах щелочных металлов, связанных со строением наружных электронных уровней. Обращает внимание, что точки т и п и ч е с к и х щелочных металлов — лития и натрия — не укладываются на прямой $\ln I_{\text{экв}} - \Delta H_{\text{экв}}$. На этой прямой оказываются лишь точки фторидов цезия, рубидия и калия, что вытекает из идентичности структуры трех наружных электронных уровней первых двух элементов и близости к ним калия в виду меньшего влияния зарядов ядра на наружные оболочки последнего, чем в случае лития и натрия. По точкам фторидов d-элементов (меди, серебра, золота) можно сказать, что ни о какой аналогии последних со щелочными металлами говорить не приходится. Со щелочноземельными элементами имеем ту же картину, что и со щелочными: т и п и ч е с к и е бериллий и магний также не укладываются в прямую $\ln I_{\text{экв}} - \Delta H_{\text{экв}}$; истинными аналогами здесь оказываются лишь барий, стронций, кальций и радий. Намеков на аналогию между щелочноземельными металлами и с d-элементами второй группы — цинком, кадмием и ртутью также не имеется. Но и аналогия между самими d-элементами, судя по разбросу точек, малосовершенна. Если судить по разнице трех наружных уровней, то кажется, что в этом нет ничего неожиданного: медь — I, 18, 8; серебро — I, 18, 18; золото — I, 18, 32. То же можно сказать и о группе цинка. Другие галогены менее явно выражают разницу в свойствах щелочных элементов, точки галогенидов ложатся на одну прямую, аналогия охватывает все элементы главной подгруппы. Правда, во всех случаях элементы главных подгрупп плохо сближаются с их побочными аналогами — d-металлами.

По этим данным можно судить и о том, насколько глубоко проявляют свою индивидуальность галогены, для чего стоит привести данные по теплотам образования галогенидов лития и фторидов щелочных металлов (ккал/моль).

Li F	Li Cl	Li Br	Li I	Li F	NaF	KF	CsF
-146,4	-97,6	-83,7	-62,4	-146,4	-136,6	-134,8	130,0

Обращает внимание разность в диапазоне изменения теплот образования у галогенидов от фторида до иодида в 84 ккал/моль и от фторида лития до фторида цезия в 16,4 ккал, этот диапазон в первом

Рис. 4. Зависимость ионизационных потенциалов от $\lg I_{\text{эмб}}$



случае в 5 раз больше, чем во втором. Это является прямым свидетельством проявления галогенами большей индивидуальности, чем их щелочными партнерами, что соответствует и разнице в структуре трех наружных электронных уровней.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что могут иметь место некоторые количественные принципы в пределах выявления сходства и классификации элементов по глубине и полноте аналогии, исходным мерилom для которых можно избрать энергетические характеристики взаимодействия атомов и частиц и термодинамические результаты взаимодействия. Кроме того, эти же количественные данные указывают на необходимость четкого разграничения аналогии при использовании ее в сравнительных методах расчета термодинамических величин, получивших заслуженное распространение в последнее время. В частности, по-видимому, если бы не были известны теплоты образования фторидов лития и натрия, то эти величины невозможно было бы корректно вычислить из зависимости $(\eta I_{\text{экв}} - \Delta H_{\text{экв}})$, поскольку эти фториды, как мы убедились, не показывают себя аналогами ни друг к другу, ни к другим щелочным металлам; наоборот, эти же величины вполне корректно могут быть найдены, например, для иодидов лития и натрия, поскольку все иодиды щелочных металлов показывают полную аналогию. Таким образом, намечается путь количественного рассмотрения аналогий и различий в системе элементов Д.И.Менделеева через энергетические параметры.

§ 8. СЕМЕЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ,
КАК ОСНОВА КЛАССИФИКАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ
В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Система элементов имеет значение не только педагогическое, не только облегчает изучение разнообразных фактов, приводя их в порядок и связь, но имеет и чисто научное значение, открывая аналогии и указывая чрез то новые пути для изучения элементов.

Д.И.Менделеев [1, с.124]

Обратимся снова к длиннопериодной форме таблицы системы элементов Д.И.Менделеева. Если присмотреться внимательно, то совершенно естественно вывести из этой формы таблицы отдельные родственные сочетания элементов, которые выше назвали семействами элементов. Вначале выводится семейство лантаноидов и актиноидов, элементов, обладающих несомненным родством и близостью, объединенных заполняющейся f -подоболочкой. К этому семейству, состоящему из 28 элементов и составляющему два ряда, теперь уже мы привыкли, потому что в распространенных формах таблицы Д.И.Менделеева (короткой и полудлинной) эти элементы выводятся из общей матрицы, как никак не вмещающиеся в 8 групп, в которые мы уверовали и считаем, что все остальные элементы обязаны находиться рассудку вопреки и наперекор стихии в этих 8 группах.

Следя логике, по которой выведены из таблицы f -элементы, имеем основание вывести из общей матрицы также и d -элементы (табл.24). Это семейство начинается с четвертого периода и насчитывает 33 элемента (30 в полных периодах и 3 в незаконченном седьмом периоде). К такому выделению семейства d -элементов глаз химика не привык, но оно возражений не может вызвать, поскольку, как мы покажем ниже, соответствует тем особым признакам, которыми отличается это семейство элементов от других семейств.

Далее, все оставшиеся в остове длиннопериодной формы таблицы элементов по способу заполнения электронной оболочки четко могут быть разделены на два семейства. Одно из них семейство sp -элементов, поскольку для них характерно заполнение вакантных s - и p -орбиталей. Это семейство начинается со второго периода и

заканчивается седьмым периодом. Их, этих SP -элементов, 42 (40 в полных пяти периодах и 2 в незаконченном седьмом периоде). У нас будет возможность в дальнейшем показать, насколько естественно и четко выражается менделеевский закон о периодичности свойств элементов в этом семействе и как удобно демонстрировать суть великого закона природы, начиная именно с этого семейства.

И наконец, остается семейство S -элементов, состоящее из водорода и гелия. Во всех видах таблиц Д.И. Менделеева, во всех способах рассмотрения закона периодичности водороду и гелию отводится особое положение, так как эти два легчайших элемента стоят особняком по своим свойствам от всех остальных элементов, что обусловлено заполнением на этих элементах 2- электронной K -оболочки, которое начинается на водороде и заканчивается на гелии.

Таким образом, можно сказать, что система элементов четко образует четыре семейства (табл.24): легчайшие два элемента водород и гелий составляют семейство S -элементов, менделеевские типические элементы и их прямые аналоги - семейство SP -элементов, переходные металлы - семейство d -элементов, лантаноиды и актиноиды - семейство f -элементов. Разделение элементов на названные семейства представляется настолько естественным, неизбежным, настолько соответствующим смыслу и духу периодического закона, что, когда известный исследователь системы элементов Д.И. Менделеева А.С. Шукарев попробовал изобразить систему в виде математической матрицы, свойства каждого из членов которой могли быть вычислены по уравнениям матричной математики, он вынужден был иллюстрировать эту свою мысль таблицей семейства SP -элементов [15, с.8]. Рассмотрим некоторые отличительные контуры этих семейств.

Семейство S -элементов. В менделеевской системе все элементы неповторимы, уникальны и многогранны по своим свойствам. И тем не менее водород и гелий занимают особое место в ряду элементов, надаром этим двум газам отведен целый период.

В табличных выражениях системы элементов Д.И. Менделеева водород мы видим то над щелочными металлами, то над галогенами или и над щелочными металлами, и над галогенами одновременно (в последнем случае символ водорода над галогенами берется в скобки). Немало соображений высказано по поводу места водорода в менделеевской системе элементов, были даже предложения отвести водороду клетку в четвертой и других группах системы, и тем не менее водороду точное место так и не определено. Думается, что водороду

это место и не будет определено, так как он является тем самым типическим элементом, во многоликкой природе коего заложены признаки, которые потом при усложнении ядра с образованием новых элементов в большей или меньшей степени повт. ряются и сохраняются в последних. И проявление этой многоликости так разнообразно и прихотливо, что трудно отдать предпочтение какому-либо из свойств и признаков, чтобы твердо определить место водорода. Выше мы говорили о бесприютности лантаноидов и актиноидов и пришли к выводу, что они естественно и непринужденно занимают свои собственные, раз навсегда отведенные им клетки в длиннопериодной форме таблицы элементов Д.И. Менделеева. В действительности, самым бесприютным элементом является водород. И на такую бесприютность обрек этот элемент сам себя своими особыми свойствами.

Имеются большие основания, чтобы отнести водород к первой группе, отдав ему клетку над щелочными металлами. Во-первых, к этому склоняют исследователей оптические спектры щелочных металлов, которые, как нам пришлось убедиться выше, подобны спектру водорода. Во-вторых, водород, как положительно одновалентный элемент, несомненно, напоминает щелочные металлы, однако ионизационный потенциал у него в 2,5+3,5 раза больше, чем соответствующие первые ионизационные потенциалы щелочных металлов. Такая резкая разница свидетельствует о том, что водород по своей природе иной, чем его сомнительные щелочные аналоги.

Имеются наименьшие основания отнести водород в седьмую группу и ставить его в клетку над галогенами. Водород — газ и в обычных условиях образует двухатомные молекулы, напоминая этим галогены. Водород выступает в отрицательно одновалентном состоянии, образуя водородистые соли металлов — гидриды, этим тоже напоминая галогены, образующие соли — галогениды. Но опять-таки есть разница: сродство к электрону у водорода почти в 5 раз меньше, чем у фтора, более, чем в 4,5 раза меньше, чем у йода. Это означает, что водород как аналог щелочных металлов с-на много меньшей охотой, чем последние, отдает электроны; а как аналог галогенов с еще меньшей охотой принимает электроны. Это означает, что водород обладает какими-то не очень ясными промежуточными свойствами, которые и привели некоторых исследователей к мысли отнести этому элементу место где-то над средними группами.

Водород, пожалуй, самый вездесущий элемент в системе Д.И. Менделеева. Положительный ион водорода, будучи голым протоном и обладая самым большим удельным зарядом (отношениям заряда к массе), исключительно чувствителен к малейшему электрическому на-

равновесию, сам вызывает и усиливает это неравновесие, поляризуя частицы, которые обычно принято считать нейтральными. При этом протон склонен навязывать себя и свой заряд к нейтральным молекулам, и частицам. Ионы гидроксония H_3O^+ , аммония NH_4^+ и др. и есть плод невероятной прилипчивости иона H^+ и малой способности его существовать самостоятельно. И в то же время тот же протон, прилипая к нейтральным частицам и молекулам, активизируя их, никогда не лишается своей подвижности. Он легко перескакивает к частицам, более поляризованным. В частности, при растворении в воде аммиака тот же ион водорода от молекулы воды переходит к молекуле аммиака (т.е. ион аммония образуется за счет разложения иона гидроксония). Мало того, сама прилипчивость протона к нейтральным частицам имеет совершенно своеобразный характер — протон старается принадлежать не к одной нейтральной частице, а к двум соседним частицам одновременно, связывая, стягивая эти частицы между собой. Отсюда появляется так называемая водородная связь, особый вид химической связи, играющий большую роль в химических и биологических процессах во всех средах.

"Водород, — пишет Реми, выделяя это определение курсивом, — это галоген, который вследствие своего особого положения в качестве первого члена в ряду элементов проявляет в химическом отношении некоторое внешнее сходство со щелочными металлами" [27, с. 42]. Мы могли бы здесь добавить, что этот мнимый галоген проявляет сходство не только со щелочными металлами, но и со всеми металлами, и не только "некоторое внешнее". Дело, по-видимому, заключается в самой природной сути генетического родства элементов по всей системе, в том, что в маленьком атоме водорода удивительным образом сочетаются свойства всех металлов и всех металлоидов, т.е. всех элементов системы Д.И. Менделеева. Взять хотя бы электрохимический ряд напряжений металлов: здесь водород, кажется, не имеет никакого отношения к галогенам и металлоидам, он находится в самой середине металлов, его нормальный электродный потенциал принят за нуль, и все металлы, имеющие более отрицательный, чем водород, потенциал, называются электроотрицательными; эти металлы вытесняют водород из водных растворов; все металлы, имеющие более положительный потенциал, называются электроположительными; последние вытесняются водородом из растворов. В этом ряду за нуль мог бы быть принят потенциал любого металла, но водород — металл своеобразный и уникальный и поэтому за точку отсчета принят его потенциал.

Словом, с одной стороны, хорош себе галоген, вытесняемый из растворов металлов и сам вытесняющий из растворов металлы, с другой — хорош себе металл, образующий двухатомный газ, точно так же фтор, кислород и азот.

Обращает внимание и следующее. Один-единственный электрон в атоме водорода, как нам пришлось убедиться до этого, смотря по степени возбуждения, может последовательно имитировать в общих чертах поведение всех электронов в сложнейших электронных оболочках, которые образуются у элементов, по мере утяжеления ядра и роста порядкового номера. Это удивительное обстоятельство наводит на мысль, что атом водорода, этот простейший из атомов, носит в себе, как эмбрион в живой природе, черты и зачатки всех элементов менделеевской системы, а если это так, то можно, пожалуй, говорить о том, что атомы всех элементов имеют в той или иной степени признаки подобия с водородом. Ведь, например, в оксиде водорода, который мы в обиходе называем водой, растворяются в той или иной степени оксиды всех элементов; по существу, не растворимых в воде оксидов нет. Если вспомнить старое химическое правило: подобное растворяется в подобном, то можно показать, что все оксиды носят в себе черты подобия к оксиду водорода.

Таким образом, можно говорить о том, что водород является неким простейшим прообразом, неким эмбриональным началом в системе элементов Д.И. Менделеева, в этом, в сущности, и заключается противоречивость и гибкая изменчивость его свойств; он имеет отношение к каждой из групп элементов, но ни к одной в отдельности и поэтому необходимо признать вполне естественным, что он не может быть прикреплен, зафиксирован, приписан к какой-либо группе аналогов. В какой-бы из предыдущих семи клеток до клеток гелия не был помещен водород, он будет помещен условно, и с этим необходимо мириться, ибо такова диалектика существования простейшего из атомов — атома водорода.

Не менее уникален по своим свойствам гелий. Если атом водорода является примером химической подвижности и активности, примером многоликости и изменчивости, то атом гелия — это образец стойкости, инертности, благородства и неизменчивости. Если место водорода в менделеевской системе вызывало до сих пор неутихающие споры, то место гелия среди инертных газов ни разу не вызывало никаких сомнений — он уверенно возглавил группу, находящуюся между галогенами и щелочными металлами.

К гелию, как и к водороду, в наибольшей степени, чем к лю-

бому из 105 элементов Вселенной, применимы эпитеты, начинающиеся с усиления: "...самый, ...самый". Гелий - самый химически инертный элемент и поэтому имеет самый большой ионизационный потенциал. Гелий имеет самую низкую температуру плавления и кипения. Последние два свойства, может быть, требуют некоторых пояснений.

Известно, что все виды взаимодействия атомов между собой, кроме механического, связаны с электронно-ядерной природой. Есть один вид атомов или молекул, неспособных ко всем другим видам взаимодействий, кроме механического; это - атомы или молекулы идеальных газов. Молекулы идеальных газов представляются абсолютно упругими шариками, движение каждого из которых в отдельности идеально подчиняется законам механики, а в макромассе - газовым законам, выводимым из кинетической теории газов. Идеальные газы были придуманы физиками, чтобы в теории приблизиться к законам, управляемым реальными газами. В природе идеальных газов не существует, идеальные газы - продукт воображения и чистой абстракции. В природе есть один реальный газ, который по своим свойствам близок к идеальным - это гелий. Конструкция из двухзарядного ядра с массовым числом четыре, скрепленная парой 1S - электронов, оказалась настолько жесткой и электронеutralной, настолько симметричной, что атом гелия, совершенно мало проявляя свою электромагнитную природу, выступает как реальный образец абсолютно упругой частицы, способной, подобно молекуле идеального газа, только к механическому взаимодействию. Поэтому гелий приближается по температуре плавления и кипения ($-272,1$ и $-269,0^{\circ}$ К соответственно) к температуре конденсации идеальных газов, т.е. к абсолютному нулю.

Таким образом, можно заключить, что в этих двух легчайших элементах заложены два начала, характеризующие все остальные 103 элемента периодической системы: водород - образец химической активности, гелий - химической стойкости. Ни в одном из последующих элементов эти начала не проявляются с такой полнотой и крайностью, как в этих двух элементах. Поэтому эти, водород и гелий, стоят в начале периодической системы, занимая в табличных выражениях последний отдельный первый период и образуя по четкой очерченности, обрамленности свойств отдельное семейство.

Семейство SP - элементов. Д.И. Менделеев находил в свойствах первых трех периодов своей системы такие особенности, которые позволяли называть эти элементы т и п и ч е с к и м и .

Т а б л и ц а 21

Семейства s-, sp-, d-, f- элементов

1	2
H	He

Семейство s - элементов

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	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra						

Семейство sp - элементов

21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
89 Ac	104 Ku	105							

Семейство d - элементов

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
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 (No)	103 (Lr)

Семейство f - элементов

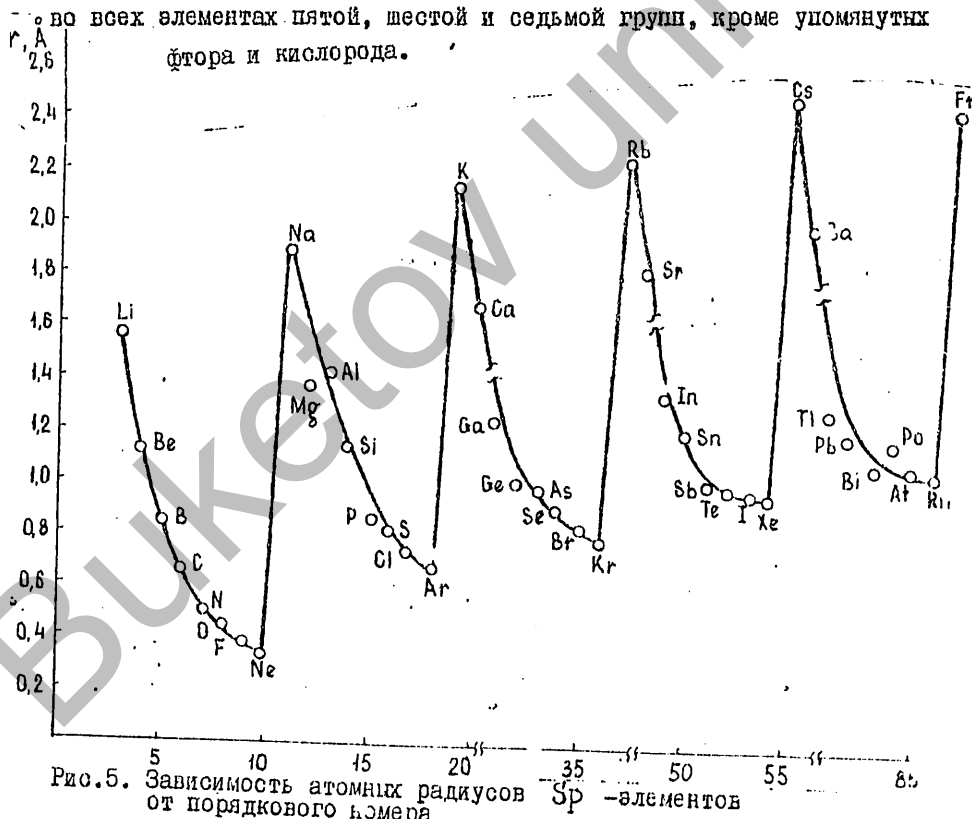
элементы, — писал он, — обладающие наименьшими атомными весами, хотя и имеют общие свойства групп, но при этом и много новых самостоятельных свойств... Так, фтор... отличается многим от других галоидов, литий от щелочных металлов и т.д. "

Рассматривая свойства S-элементов, мы могли убедиться, что в этом смысле водород и гелий являются самыми типическими элементами во всей системе. И это не случайно. Ведь надо учесть и то обстоятельство, что на водороде начинается и на гелии заканчивается строение целого энергетического уровня K с главным квантовым $n = 1$. Значит, на этих двух элементах как бы заключены все переменные, которые потом распределяются в последующих периодах на 8, 18 и даже на 32 элемента. Не случайно являются типическими первые два периода SP-элементов. Здесь также начинается и заканчивается строение целых энергетических уровней L и M с главными квантовыми числами $n = 2$ и $n = 3$. В дальнейших четырех периодах SP-элементов типический характер их, хотя и несколько сглаживается, но все же явственно сохраняется, ибо в SP-семействе заполняется наружная электронная оболочка, а это не может не сказаться с заметной разностью в изменении свойств элементов.

Стоит обратить внимание, как в этом правильном матричном прямоугольнике SP-элементов ярко и полно выражен периодический закон. В нем все элементы резко индивидуальны, однако эта индивидуальность не мешает каждому элементу входить в периоды, в которых монотонное изменение свойств от элемента к элементу закономерно и жестко скрепляет крайности; эта индивидуальность элементов не мешает образовывать им группы с четкой аналогией в свойствах; а сочетания монотонности изменения свойств в периодах и аналогий в группах приводят к близости свойств элементов не только по вертикали и горизонтали, но и по диагонали. Если в первой группе активнейшие металлы, в седьмой группе активнейшие металлоиды; переход от металлоидов к металлам, т.е. от элементов, обладающих наибольшим сродством к электрону, к элементам, обладающим наименьшим сродством, осуществляется через группу газов, атомы которых имеют завершенные электронные оболочки и наиболее индифферентны к химическому взаимодействию. Мыслится, что если четырехугольный прямоугольник SP-элементов сомкнуть крайними группами в виде образующей цилиндра, то в этом случае можно было бы наглядно увидеть, как группа инертных газов образуется на стыке, где как бы нейтрализуются крайне противоположные свойства.

элементов первой и седьмой групп. С этой точки зрения одинаково правы и те, кто группу гелия ставит в таблицах после галогенов, и те, кто ставит ее перед щелочными металлами.

Если в группе инертных газов, постепенно ослабляясь по мере утяжеления ядра, продолжается основное свойство гелия — химическая пассивность, то во всех остальных SP-элементах кажется, что незримо присутствует водород, ибо равно в SP-семействе проявляется одно из характерных свойств атома водорода — проявлять как положительную, так и отрицательную валентность. Водород-металл с его характерным положительно заряженным ионом повторяется не только в первой группе, но и во всех других группах, где элементы склонны в водных растворах выступать в виде катионов. Водород-металлоид с его свойством образовывать отрицательно заряженный ион наиболее четко повторяется во фторе и кислороде, которые односторонни в проявлении валентности: они выступают лишь в отрицательных валентностях. И наконец, водород-металлоид с его склонностью иметь и положительную, и отрицательную валентности повторяется во всех элементах пятой, шестой и седьмой групп, кроме упомянутых фтора и кислорода.



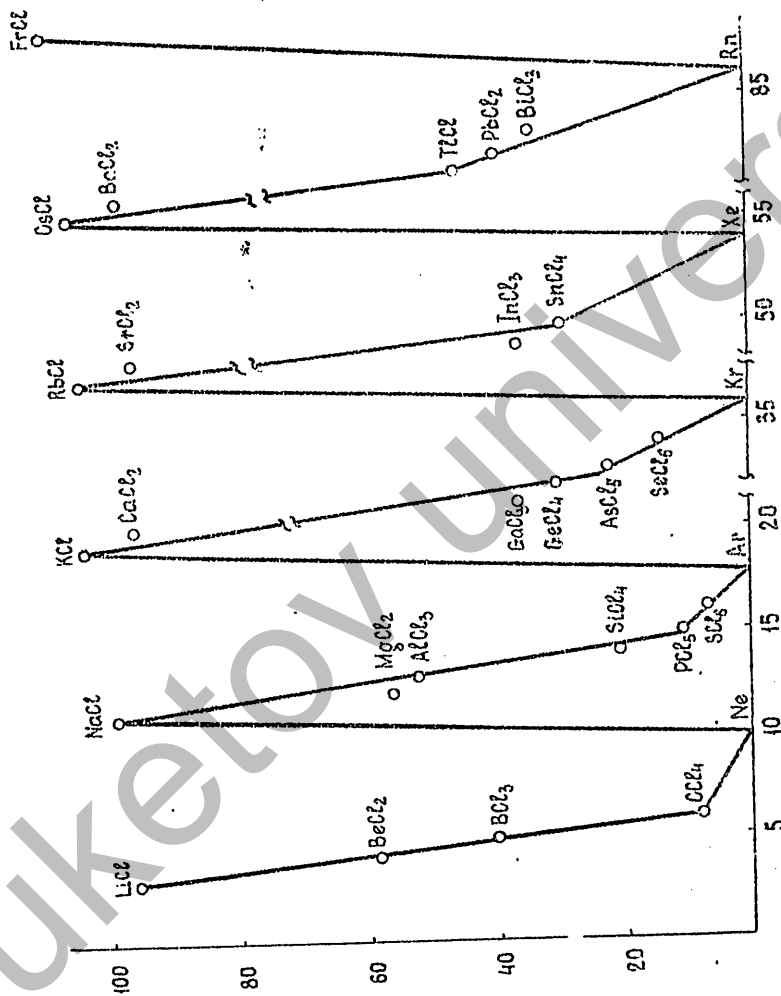


Рис. 6. Температуры образования хлоридов Sr элементов в зависимости от порядкового номера.

Для иллюстрации периодического закона принято приводить энергетические и другие характеристики атомов в зависимости от атомного номера. В частности, зависимость первого ионизационного потенциала от атомного номера для SP^1 -семейства проиллюстрирована была выше (рис.2). На рис.5 и 6 показаны зависимости атомных радиусов и теплот образования хлоридов SP -элементов от атомного номера. Из этих кривых видно, как с удивительным постоянством и четкостью сохраняется подобие кривых.

Из зависимостей ионизационного потенциала и радиуса элементов от порядкового номера атома можно заметить, что в закономерностях изменение ионизационного потенциала в семействе SP -элементов присутствие промежуточных d -и f -элементов роли почти не играет: значения потенциалов, например, магния и алюминия, кальция и галлия, стронция и индия остаются близкими по величине. Другие энергетические характеристики не отклоняются от этой правильности; присутствие промежуточных d -и f -элементов, как это видно из рис. 6, сказывается лишь на размерах атомов.

Обращает внимание, что разность между ионизационными потенциалами крайних элементов периодов (щелочной металл и инертный газ) убывает от легких элементов к тяжелым: диапазон изменений ионизационных потенциалов от лития к неону почти в 2,4 раза больше, чем от цезия к радону. Последнее свидетельствует об известной истине, что, чем тяжелее элементы, тем ближе становятся они по свойствам друг к другу: разница в химических свойствах между цезием и радоном не так резка, как между литием и неоном, хотя между первыми расположились 30 элементов, последними - шесть. Это - черта, характерная для SP -семейства, в d -и f -семействах этого не наблюдается.

Семейство d -элементов, как и следующее за ним семейство f -элементов (табл.24), имеет по своим генетическим признакам принципиальное отличие от семейств S - и SP -элементов. Семейства последних являются как бы равноправными, поскольку они есть следствие заполнения **н а р у ж н ы х** энергетических уровней, стремящиеся к устойчивым $1s^2$ и $n s^2 n p^6$ -сочетаниям электронов. Семейства же d -и f -элементов возникли в недрах SP -элементов на основе заполнения d -и f -**п о д у р о в н е й**. И здесь следует обратить внимание на следующее.

Разница между ионизационными потенциалами гелия и водорода

оставляет 11,0 эВ, средняя разница между ионизационными потенциалами инертного газа и щелочного металла в остальных пяти периодах системы элементов — 10,3 эВ. Та же величина между крайними элементами в d -семействе — 3,3 эВ, а в f -семействе колеблется в пределах менее 1 эВ. Думается, что эти цифры свидетельствуют о том, что между гелием и водородом; между этими, казалось бы, простейшими элементами природы заложен тот же диапазон изменения свойств, что и между крайними элементами SP -семейства. Не боюсь повториться, скажем, что именно в силу того, что он, водород, в единственном лице должен представить в первом периоде все элементы семи групп периодической системы, этот легчайший элемент столь многолик, что не находит себе определенного места в этих семи группах. Зато в этом уникальном двухэлементном периоде гелий в противоположность водороду является образцом инертности, стойкости, благородства, эталоном наиболее совершенной симметрии для всей системы элементов, а не только для его прямых аналогов — остальных инертных газов.

Эти же цифры свидетельствуют и о другом; а именно о том, что d -элементы (и еще более f -элементы) не могут по своей природе изменять свои свойства в том широком диапазоне, в каком изменяют свои свойства S - и SP -элементы; оттого они и близки друг к другу по своим химическим и физическим характеристикам, оттого они и не являются и не могут являться типическими (в менделеевском смысле слова). Эти же цифры свидетельствуют и о третьем: нельзя без большой натяжки расширять диапазон изменения свойств в рядах d -элементов (и еще более в рядах f -элементов) до диапазона изменения свойств в рядах S - и SP -элементов с тем, чтобы первые втянуть в групповую аналогию последних, как это делают сторонники короткой формы таблицы элементов Д.И. Менделеева.

Приведенные цифры сравнения первых ионизационных потенциалов свидетельствуют и о том, что близость в химических и физических свойствах d -элементов (и еще более f -элементов), как естественное следствие малой разности в энергетических свойствах этих элементов, выражается в том, что все элементы d - и f -семейств являются металлами с амфотерными или близкими к амфотерным свойствами, напоминающими свойства ближайших соседей справа и слева из SP -семейства для d -элементов, из d -семейства для f -элементов. Здесь продолжается тенденция к повышению температуры плавления к средним группам в SP -семействе с

обеих сторон так, что, например, вольфрам и рений имеют температуры плавления выше 3000°C .

В семействах d - и f -элементов имеется своя внутренняя периодичность. Но эта периодичность отнюдь не является повторением периодичности свойств, присущей sp -элементам. Валентность в химических соединениях у d -элементов закономерно повышается от трех до семи и затем, начиная с группы железа, падает до одного, двух, трех, падает неравномерно, со всплесками на рутении и осмии, которые во многих соединениях показывают валентность восемь. Если нечеткость в групповой аналогии для d -элементов проявляется главным образом во второй половине групп, следующих за группой марганца, то в семействе f -элементов всплески валентности характерны для более легких актиноидов, в частности, для урана, нептуния, плутония, которые (в особенности уран) имеют склонность к проявлению валентности шесть. Таким образом, в d - и f -семействах определенная часть элементов проявляет химические свойства, плохо предсказываемые строением валентной части электронной оболочки. Это свидетельствует о том, что в системе элементов Д.И.Менделеева есть еще нераскрытые явления.

Надо сказать, что вездесущие свойства водорода проявляются и в d -элементах. В частности, имеется в виду склонность водорода к образованию координационной (водородной) связи, которая особо характерна для d -элементов: ведь химия комплексных соединений есть особая область химии, где царствуют d -переходные металлы.

Из приведенного в предыдущих параграфах краткого перечня характерных данных, касающихся сходства и различия в свойствах элементов, следует, что наиболее естественным и адекватным табличным выражением периодического закона является длиннопериодная форма таблицы элементов Д.И.Менделеева. Рассмотрение системы элементов на основе этой формы таблицы логически приводит к разделению элементов на совершенно естественные s -, sp -, d - и f -семейства, каждое из которых состоит из элементов, характеризующихся закономерною общностью и закономерным различием как в структуре валентных электронов, так и соответственно в химических свойствах. Законченность и совершенство в выражении закона периодичности свойств в s - и sp -семействах, когда каждый период начинается с наиболее активного элемента и заканчивается наиболее инертным элементом, когда изменения в химических свойствах от

элемента к элементу полностью соответствуют изменениям в электронной оболочке, являются отличительной особенностью этих двух семейств. Однако и в d - и f -семействах мы имеем яркое проявление периодичности свойств, ибо в рядах этих семейств продолжается то же повторение, та же периодичность свойств, хотя и с некоторыми отклонениями, хотя и с меньшей резкостью и в меньшем диапазоне, чем для предыдущих семейств. Последнее вытекает из самой сути системы элементов Д.И. Менделеева, выраженной длинно-периодной формой таблицы: d - и f - элементы являются для s^2 -семейства внутренними, занимающими в них срединное место. Такое четкое и естественное разделение само собой диктует дидактическую целесообразность излагать свойства элементов и их соединений именно по этим семействам, переходя после характеристики каждого из семейств к закономерным связям между ними, к проявлению тех сходств, которые мы привыкли интерпретировать как побочную аналогию, часто придавая последней излишне решающее значение при создании табличных иллюстраций к периодическому закону.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Менделеев Д.И. Периодический закон. - М.: Изд. АН СССР, 1956, т.1.
2. Кедров Б.М. Микроанатомия великого открытия. - М.: Наука, 1970.
3. Д.И.Менделеев в воспоминаниях современников. - М.: Промиздат, 1973.
4. Кузнецов В.И. Эволюция представлений об основных законах химии. - М.: Наука, 1967.
5. Дмитриев И.С. Теоретические исследования П.Э.Лекока де Буободрана по классификации химических элементов и систематике спектров. - В сб.: Учение о периодичности. История и современность. - М.: Наука, 1981.
6. Фигуровский Н.А. Дмитрий Иванович Менделеев. - М.: Изд. АН СССР, 1951.
7. Семинин В.И. Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева. - М.: Химия, 1972.
8. Лисневский Ю.И. Теоретическое открытие А.Ван-ден-Брукком величин зарядов ядер. - В сб.: Учение о периодичности. История и современность. - М.: Наука, 1981.
9. Франкфурт У.И., Френк А.М. У истоков квантовой теории. - М.: Наука, 1975.
10. Менделеев Д.И. Основы химии. - СПб., 1906, изд.8, ч.2.
11. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. - М.-Л., 1963.
12. Бирон Е.В. Явления вторичной периодичности. - ВРФХО, 1975, вып.4, т.XLIYU.
13. Шшюкин В.П. Основная и дополнительная периодичности в системе элементов Д.И.Менделеева. - В сб.: Периодический закон и строение атома. - М.: Атомиздат, 1971, с.118-127.
14. Ферсман А.Е. Геохимия. - М.: Госхимтеоретиздат, 1937, т.Ш.
15. Щукарев С.А. Неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 1970, т.1.
16. Трифонов Д.Н. Проблема редких земель. - М.: Госатомиздат, 1962.
17. Трифонов Д.Н. Тяжелые элементы и периодическая система. - В сб.: Периодический закон и строение атома. - М.: Атомиздат, 1971, с.204-238.
18. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. - М.: Наука, 1966.
19. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. - М.: Химия, 1976.
20. P.Schenk, *Angew. Chemie*, 1951, 63, 141.
21. Фаустов А.П. Новый способ изображения системы элементов Д.И.Менделеева. - ЖОХ, 1947, 19, вып.3, 396-399.
22. Трифонов Д.Н. Структура и границы периодической системы. - М.: Атомиздат, 1969.
23. Гольдманский В.И. Новые элементы в периодической системе Д.И.Менделеева. - М.: Гостехиздат, 1955.

4. Чайхорский А.А. Химия нештуния. - М.: Атомиздат, 1978.
5. Некрасов Б.В. Основы общей химии. - М.: Химия, 1965, т.1.
6. Букетов Е.А., Малышев В.П. Термохимия и строение внешних электронных оболочек элементов. Уточнение правила термохимической логарифмики. - ЖХ, 1967, №5, с.1057-1064.
27. Реми Г. Курс неорганической химии. - М.: ИИЛ, 1963, т.1.
28. Менделеев Д.И. Основы химии. - СПб, 1973, изд.2, ч.2.
29. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. - М.: Мир, 1969.
30. Неницеску К. Общая химия. - М.: Мир, 1968.

С о д е р ж а н и е

Предисловие	8
§1. Числа натурального ряда, химическое сходство и элементы Вселенной.	4
§2. От опыта системы до естественной системы элементов.	19
§3. До и после открытия периодического закона.	40
§4. Сходства и различия в свойствах элементов и периодический закон.	57
§5. Длиннопериодная форма таблицы Д.И.Менделеева и некоторые особенности проявления периодичности свойств элементов.	68
§6. Короткая форма таблицы Д.И.Менделеева и её роль в развитии представлений о периодической законности в системе элементов.	75
§7. О других табличных формах системы элементов Д.И.Менделеева. Структура наружных электронных оболочек и химическая аналогия.	85
§8. Семейства элементов, как основа классификации элементов в периодической системе.	96
Литература.	II2

Св.план, 1982, поз.4а

Евней Арстанович Букетов

СОВРЕМЕННЫЕ ФОРМЫ ВЫРАЖЕНИЯ ТАБЛИЦ ЭЛЕМЕНТОВ
Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА.

УД 00088 Подписано в печать 27/ХП-1982 г. Т. -
300 экз. Формат 60x84 1/16. Бумага №2. Печ.л.6, Уч.-изд.л.6.
Заказ № 6626 Цена 90 коп.

ВЦ Облстатуправления