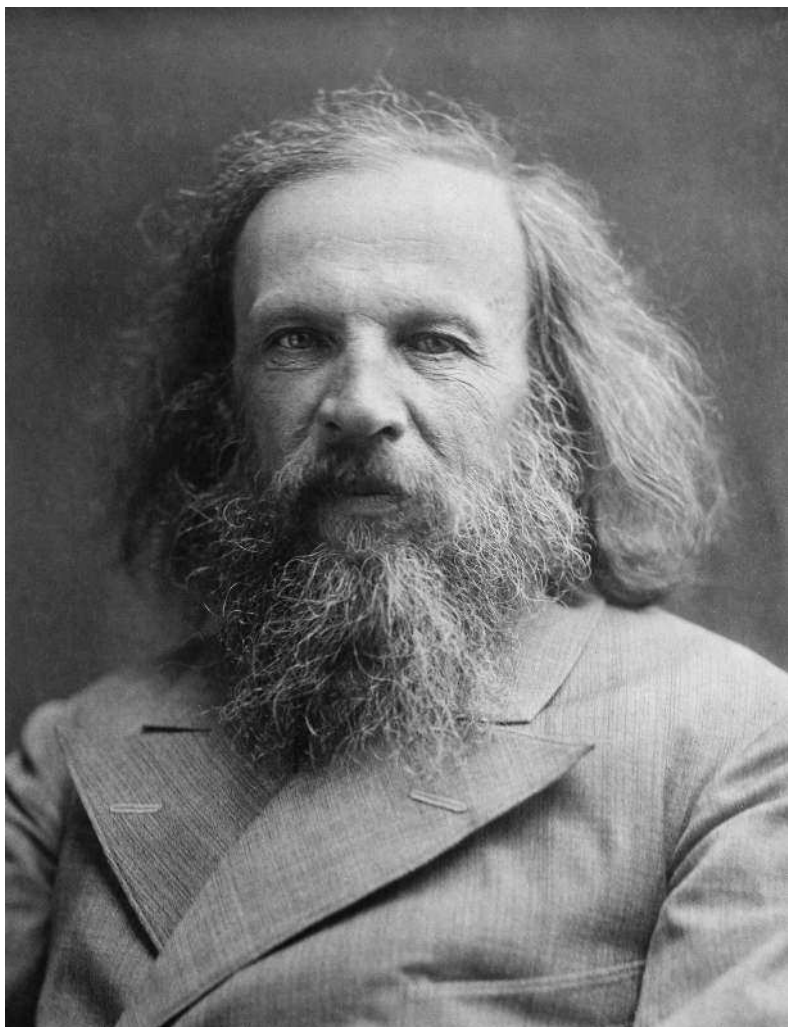


1a:	I.	II.	III.	IV.	V.
				RH ⁴	RH ³
1.		H	B	C	N
2.	Li	Be	Al	Si	P
3.		Mg	Sc	Ti	V
4.	K	Ca	Ga	Ge	As
5.	(Cu)	Zn	Y	Zr	Nb
6.	Rb	Sr	Cd	In	Sn
7.	(Ag)	Ba	La	Ce	Di?
8.	Cs		—	—	—
9.		—	Yb	—	Ta
10.	—	—	Hg	Tl	Pb
11.	(Au)	—	—	Th	—
12.	—	—	—	—	—
	R ² O	R ² O ³ RO	R ² O ³	R ² O ⁴ RO ²	R ²



Дмитрий Иванович Менделеев (1834–1907)

Дмитрий Иванович Менделеев
Периодический закон

Москва
Издательство АСТ

УДК 93
ББК 63.3
Ф79

Менделеев, Дмитрий Иванович.

М50 Периодический закон / Д. И. Менделеев — Москва: АСТ, 2018. — 368 с. — (*Тайны науки*).

ISBN 978-5-17-108616-9

«Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса» — так сформулировал периодический закон его создатель Дмитрий Иванович Менделеев. Тем самым он сделал еще один шаг к преодолению хаоса мировой системы, и современные химики и физики продолжают его борьбу. Гафний, существование которого предположил Менделеев еще в 1869 году, был открыт в 1923-м, уже после смерти химика. В 2016 году, почти через 150 лет после революционного открытия, получили уникальные имена еще четыре короткоживущих элемента, синтезированные искусственно, но органично вписанные в периодическую таблицу.

Текст приводится по изданию Академии наук СССР 1958 года (том I). Авторские орфография и пунктуация в основном сохранены.

УДК 59
ББК 28.68

ISBN 978-5-17-108616-9

© ООО «Издательство АСТ» (оформление)
© А. И. Курамшин (предисловие)

ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОСТЬ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

«...Периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройка и развитие обещаются».

Д. И. Менделеев

Прошло почти 150 лет с того самого выступления Дмитрия Ивановича Менделеева на заседании Русского химического общества, на котором впервые прозвучало словосочетание «Периодический закон». В честь этого юбилея Организация Объединенных Наций провозгласила 2019 год «Международным годом Периодической таблицы химических элементов». Этот год юбилейный не только для Периодического закона, но и для других вех в истории химии, предвосхитивших его появление. Так, химики могут отметить 350-летие открытия фосфора (он был открыт в 1669 году Хенингом Брандтом) — первого элемента-неметалла, не встречающегося в земной коре в виде простого вещества. Кроме того, исполняется 230 лет с первой в истории основанной на научных данных попытки Антуана Лавуазье систематизировать 33 известных к его времени химических элементов и введения им же понятия «простое вещество» (все эти концепции Лавуазье изложил в изданном в 1789 году «Начальном учебнике химии» своего авторства). И наконец, можно отпраздновать 190-летие с первой попытки классифицировать химические элементы, опираясь на их химические и физические свой-

ства. Немецкий химик Иоганн Вольфганг Дёберейнер написал статью о «триадах» химических элементов — тройках химических элементов, близких по свойствам, атомные массы которых, помимо всего прочего, были взаимосвязаны, — за сорок лет до доклада Менделеева о Периодическом законе, в 1829 году.

К юбилею Периодического закона и году Периодической таблицы человечество подошло вполне подготовленным. В 1955 году в таблице появился элемент, названный в честь их создателя — менделеевий (Md, порядковый номер 101). В 2007 году во время Международного материаловедческого конгресса TMS-2007 в Орландо Периодическая система химических элементов однозначно была названа наиболее значимым из десяти главных достижений человечества в области материаловедения и наук, занятых разработкой и изучением свойств новых материалов. Для справки: кроме Периодического закона в список десяти главных «материаловедческих открытий человечества» вошли, например, способы извлечения из руд железа и меди, технологии получения стекла, бетона, полупроводниковых электронных устройств, изобретение методов микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Изданное в декабре 2015 года коммюнике IUPAC о признании открытия четырех химических элементов с номерами 113, 115, 117 и 118 с последующим утверждением в 2016 году их названий «нихоний» (Nh), «московский» (Mc), «теннесин» (Ts) и «оганесон» (Og) соответственно ознаменовало собой заполнение седьмого ряда таблицы Менделеева. Самый тяжелый из известных в настоящее время химических элементов — оганесон с номером 118 — замыкает седьмой ряд таблицы, располагаясь в последней группе — 18-й (если мы говорим о длиннопериодной версии таблицы, чаще встречающейся в химических вузах и исследовательских институтах) или главной подгруппе восьмой группы (для короткопериодной версии таблицы, которая гораздо более узнаваема большим количеством людей по воспоминаниям о школьном кабинете химии). В наши дни в таблице уже не осталось пустых клеток, и у многих людей, смотрящих на современную Периодическую систему, складывается впечатление, что ученым наконец удалось полностью собрать пасьянс из карточек с символами и номерами, причудливо перетасованных Вселенной. Правда, есть одна деталь, которую нелишним будет

упомянуть: не исключено, что посмотри в наши дни Дмитрий Иванович на то, что мы сейчас, отдавая должное создателю Периодического закона, называем «Таблицей Менделеева», ему бы не сразу удалось узнать в Периодической системе наших дней ту таблицу, с которой он начинал работать. Дело не только в том, что за 150 лет число известных нам химических элементов почти удвоилось (Менделеев обладал информацией о 63 химических элементах, сейчас нам известно 118). За полтора века существования Периодического закона усилия физиков и химиков, последователей Менделеева, привели к значительным изменениям самой структуры таблицы по сравнению с ее первой версией. В современной Периодической системе нет элементов ньютона и корония, которые Дмитрий Иванович считал более легкими, чем водород. Также в ней нет включенной в начале XX века Менделеевым нулевой группы, зато есть вынесенные из общей таблицы группы близких по свойствам элементов — лантаноидов и актиноидов.

Возможно, именно все эти метаморфозы, благодаря которым за время своего существования графическое представление созданного Дмитрием Ивановичем Периодического закона очень сильно изменилось, и привели к тому, что химику свойственно употреблять термин «Периодическая система», а не «Таблица Менделеева». Еще раз подчеркну — это происходит только из-за того, что сегодняшняя Периодическая система значительно отличается от системы, собственноручно составленной Менделеевым, а не из-за непризнания Дмитрием Ивановичем мировым научным сообществом. Как автор Периодического закона Менделеев общепризнан. Достоинство Менделеева как раз и состоит в том, что он смог создать такой способ систематизации свойств элементов, который, меняясь в результате новых открытий, постоянно подтверждается. Что же касается имени Менделеева в названии Периодической системы, то тут напрашивается аналогия с другой естественной наукой — биологией. Современные теории биологической эволюции далеко ушли от той картины, которую описывал Дарвин в своем труде, изданном за десять лет до формулировки Менделеевым Периодического закона и публикации первой версии Периодической системы. Между тем биологи безоговорочно признают первенство Дар-

вина в разработке концепции естественного отбора, но отнюдь не называют современную версию биологической эволюции «эволюцией Дарвина». Так же обстоят дела и с Периодической системой.

Начало большого пути

Основой научной деятельности является не просто сбор и постоянное обновление фактов, а их классификация и систематизация. В некоторых трудах по общей методологии научного знания даже говорится о том, что дату рождения той или иной научной дисциплины следует отсчитывать только с появления такой системы и классификации, которая не просто позволяет описывать объекты исследования, но и может служить инструментом объяснения причинно-следственных связей и построения прогнозов. Без такого инструмента наука представляет собой набор разрозненных фактов, ценность которых весьма ограничена.

Необходимость классификации фактов стала очевидна для химиков еще в те времена, когда они искали тайное знание Гермеса Трижды величайшего, то есть занимались алхимией. Вероятно, первой классификацией химических элементов, сохраненной для нас историей, можно считать классификацию арабского алхимика Джабира ибн Хайяна, известного в Европе как Гебер (721–815 н. э.). Она имеет форму стихотворения:

Семь металлов создал свет,
По числу семи планет.
Дал нам космос на добро
Медь, железо, серебро,
Злато, олово, свинец.
Сын мой, сера — их отец.
И спеши, мой сын, узнать:
Всем им ртуть — родная мать.

Классификация вполне в духе того времени: число металлов совпадает с числом известных небесных тел и равно самому «сильному» элементу пифагорейской нумерологии — семерке, более того, предполагалось, что все семь металлов являются комбинаци-

ей двух начал. Мужским началом считалась философская сера, а женским — философская ртуть, причем философские сера и ртуть совсем не были тождественны «обычным», то есть встречающимся в природе, сере и ртути. Классификация Гебера оставалась актуальной до того момента, когда мистические упражнения алхимиков сменились атомистическими учениями Роберта Бойля (1627–1691) и Джона Дальтона (1766–1844), и алхимия, утерев префикс, превратилась в химию. До появления научного метода и атомистических воззрений алхимика не оставляли попыток понять и объяснить коллегам разницу между обычной и философской серой, разделить понятия «обычная ртуть» и «философская ртуть», тем самым предвосхищая и подготавливая объяснение различий между двумя позже появившимися понятиями «химический элемент сера» и «простое вещество сера».

В момент своего появления термины «элемент» и «простое вещество» не различались. Эти понятия были предложены Антуаном Лораном Лавуазье (1743–1794), создателем новой классификации химических веществ. К XVIII столетию «считалочка» Гебера потеряла актуальность. Во-первых, трансмутация свинца в золото и связанное с этим получение философского камня перестали быть главными исследовательскими целями химии, которая занялась решением более реальных задач — получением новых материалов. Во-вторых, известных к тому времени металлов стало уже больше семи — их набралось 24. Стало быть, назрела необходимость новой систематизации накопленных знаний о металлах и других химических веществах. Именно в рамках этой классификации Лавуазье и вводит представление о химических элементах как последних продуктах действительного разложения тел. Сформулировав закон сохранения массы, Лавуазье предложил считать элементами простые вещества, которые нельзя разложить до более простых составляющих. В своей книге «Элементарный курс химии» (*Traité élémentaire de chimie*), изданной в 1789 году и, по сути дела, представлявшей собой первый учебник химии, А. Лавуазье приводит первую классификацию простых веществ (элементов), группируя их в четыре больших класса. Первый класс — это легкие элементы: свет и, если употреблять современную терминологию, кислород, азот и водород; второй класс — тяжелые

элементы-неметаллы; третий — простые металлические вещества и, наконец, четвертый — землистые вещества (отсюда впоследствии и название — щелочноземельные), способные давать соли: известь, магнезия, барит, глинозем, кремнезем. Взяв за основу свойства кислородных соединений различных элементов, Лавуазье первым дал классификацию веществ, известных в то время в химической практике. Основой его классификации служили, вместе с понятием об элементах, понятия окись, кислота и соль. Вспоминая Лавуазье как одного из первооткрывателей кислорода, создателя кислородной теории горения и автора закона сохранения массы, мы зачастую забываем о том, что именно благодаря Лавуазье химики отошли от оставшихся от алхимии нумеролого-мистических принципов классификации элементов и начали искать способы их систематизации, опираясь на физические и химические свойства.

Новый фактор в систематизации — атомные веса

С трудами Лавуазье атомистические воззрения в химии стали доминирующими, и в 1803 году благодаря трудам английского химика Джона Дальтона наряду с температурами плавления, кипения и плотностью веществ появился такой параметр, как атомная масса или атомный вес. Дальтон сформулировал закон кратных соотношений, показав, что элементы соединяются друг с другом в строго определенных соотношениях, и опубликовал таблицу, в которой содержались относительные атомные веса шести элементов — водорода, кислорода, азота, углерода, серы, фосфора. Для получения относительных атомных весов Дальтон использовал водородную шкалу, в которой масса водорода была принята за единицу. Относительные массы других элементов Дальтон вычислял, опираясь на результаты анализа воды, аммиака, углекислого газа и других веществ. Дело Джона Дальтона продолжил шведский химик Йёнс Якоб Берцелиус (1779–1848). Он, будучи сторонником дальтоновского закона кратных отношений, использовал его для определения относительных атомных масс других элементов, правда, применяя для своих расчетов кислородную шкалу, в которой в каче-

стве единицы сравнения был выбран атом кислорода, абсолютная масса которого была принята за 100 (сейчас используется углеродная шкала, и относительная атомная или молекулярная масса отражает, во сколько раз масса интересующего нас атома или молекулы больше $1/12$ массы атома углерода ^{12}C). К 1818 году Берцелиус определил атомные массы 46 элементов и опубликовал данные о процентном составе двух тысяч сложных веществ.

Параллельно с Берцелиусом эксперименты по определению и уточнению атомных, молекулярных и эквивалентных масс (масс, определяющих соотношение количества участвующих в реакции веществ) проводили многие химики. Одним из них был немецкий химик Иоганн Вольфганг Дёберейнер (1780–1849), также определявший и уточнявший «комбинированные весы» элементов. В 1817 году, еще до публикации значений атомных масс Берцелиусом, Дёберейнер обнаружил, что эквивалентный вес оксида стронция близок к среднему арифметическому от эквивалентных весов оксида кальция и бария. После того как Берцелиус подтвердил полученные результаты, Дёберейнер распространил свой принцип на другие элементы, получив тройки, в которых атомная масса одного из компонентов равнялась среднему арифметическому двух других компонентов, — литий, натрий и калий; хлор, бром и йод; сера, селен и теллур. Наблюдения Дёберейнера были опубликованы в 1829 году под названием «Закон триад»; в них, помимо числовых закономерностей между атомными весами, Дёберейнер отмечал близость химических и физических свойств элементов, относящихся к одной триаде. Несмотря на то, что триады Дёберейнера в какой-то мере можно считать прообразами групп менделеевской и современной периодических систем, представления в целом были еще слишком несовершенны. Главная проблема классификации Дёберейнера заключалась в том, что исследователь пытался ограничить сходные элементы только тройками-триадами. Возможно, причиной такого упорства Дёберейнера была его близость к европейским масонским кругам, не чуждым все той же нумерологии. В основе идеологии масонства XIX века были идеи пифагорейцев о том, что рациональные идеи математики могут создать фундамент для понимания окружающего мира и превращения Природы в мастерскую. В пифагорейской

нумерологии тройка была одной из ключевых чисел. Число «три» символизировало рациональное мужское начало и, следовательно, считалось опорным и самым гармоничным числом для естественных наук и техники, возможно именно из-за этого Дёберейнер и пытался сократить число подобных элементов до трех. Если с тем, что мы теперь называем «щелочноземельными металлами», понять логику построения триады еще можно (в отличие от кальция, стронция и бария, магний не растворяется в холодной воде, его гидроксид нерастворим), то показательна в этом смысле неудача Дёберейнера выделить триаду из близких по своим свойствам фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. Дёберейнер видел определенные аналогии в химических свойствах двоек: фосфор — мышьяк, мышьяк — сурьма, сурьма — висмут, но, пытаясь скомпоновать из этих элементов очередную триаду, так и не смог найти верного решения. Тем не менее закон триад был первой попыткой систематизации, выявлявшей существование взаимосвязи между атомной массой и свойствами элементов. Все попытки систематизации элементов, предпринимавшиеся после публикации Дёберейнера о триадах и до теоретического обоснования Периодического закона в начале XX века, так или иначе сводились к тому, что в качестве критерия для классификации выступали атомные массы.

К середине XIX века такие химики, как Леопольд Гмелин (1788–1853), Макс Петтенкофер (1818–1901), Жан-Батист Дюма (1800–1884), Александр де Шанкуртуа (1820–1886) и Уильям Олдинг (1829–1921), пытались группировать и другие элементы по триадам, в ряде случаев находя аналогии для большего числа элементов и конструируя «тетрады» и «пентады». Шанкуртуа и Олдинг даже попытались построить выявленные закономерности графически (таблица элементов Олдинга и «земная спираль» Шанкуртуа), однако ни тот, ни другой не сопровождали свои построения какими-то комментариями. Для химиков начала XIX века более интересным показался подход к систематизации Леопольда Гмелина, который заключался не в поиске закономерностей среди элементов, а в создании первого словаря-справочника, содержащего все известные на тот момент опытные данные по органической и неорганической химии. Работы Шанкуртуа и Олдинга прошли незамеченными.

Интерес к их построениям возник уже после того, как Дмитрий Иванович предложил свою формулировку Периодического закона. Трудностей в систематизации элементов и их соединений добавляли противоречивые значения атомных масс многих элементов, причем дискуссии шли даже о массе кислорода. Химики знали, что массовое соотношение водорода и кислорода в молекуле воды равно 1:8 соответственно, но дальше и начинались споры. Были те, кто считал, что формула воды HO , и тогда масса кислорода должна была быть равной восьми, а другие настаивали на современной формуле H_2O , по которой кислород должен был весить 16. Разные взгляды на массу кислорода естественным образом приводили к расхождениям в определении масс других элементов. Кстати, если верить Жан-Батисту Дюма (1800–1884), проблема того времени заключалась еще и в том, что тогда определение атомных масс было задачей, преимущественно решавшейся физиками, в то время как химики были слишком увлечены получением новых веществ.

Отсутствие точной информации об атомных массах не позволяло однозначно определять состав молекул. В химической литературе имелось девятнадцать вариантов формулы уксусной кислоты — все это из-за разночтений в атомных массах элементов. Как отмечал Дмитрий Иванович, *«в 50-х годах одни принимали $O = 8$, другие $O = 16$, если $H = 1$. Вода для первых была HO , перекись водорода HO_2 , для вторых, как ныне, вода H_2O , перекись водорода H_2O_2 или HO . Смута, сбивчивость господствовали. В 1860 году химики всего света собрались в Карлсруэ для того, чтобы на конгрессе достичь соглашения, однообразия»*.

3 сентября 1860 года 127 химиков со всего света, в том числе и Дмитрий Иванович Менделеев, собрались в Карлсруэ, заложив тем самым традицию совместно решать общие проблемы науки. Наиболее активную позицию на конференции занимал итальянский химик Станислао Канниццаро (1826–1910), который на основе сформулированного еще в 1811 году закона своего земляка Амедео Авогадро (1776–1856) четко разграничил понятия «атом», «молекула» и «эквивалент» и предложил рациональную систему атомных масс. Отношение к идеям Канниццаро и Авогадро было различным: кто-то посчитал высказанные идеи упражнениями в нумерологии, каковыми, например,

к тому времени уже считались составленные Дёберейнером триады элементов, другие отнеслись более чем положительно. Результатом съезда стало утверждение атомно-молекулярного учения, были определены понятия атомного веса, а также молекулы и атома, принята унифицированная система атомных масс.

От триад к октавам

Наиболее близко к идее периодичности и периодическому закону подошел английский химик Джон Ньюлендс (1837–1898), который прекратил отстаивать свою точку зрения на систематизацию химических элементов как раз за год до менделеевского доклада о Периодическом законе. В первой работе, опубликованной в 1863 году и посвященной систематизации элементов, Ньюлендс просто рассортировал известные к тому времени элементы на 11 групп. Некоторые из одиннадцати групп, предложенных Ньюлендсом, были уже знакомы химикам того времени, как, например, щелочные металлы и галогены, однако другие группы были гораздо более разнородны. Ньюлендс также пытался вывести арифметические соотношения между эквивалентными массами различных элементов (массами элементов, способными прореагировать с одним граммом водорода), обнаружив, в частности, что для близких по химическим свойствам элементов массы эквивалентов часто различаются на восемь единиц или на число, кратное восьми. По словам Ньюлендса, он искал закономерности для эквивалентных масс для большей ясности.

Тем не менее во второй своей статье, опубликованной в июле 1864 года, Ньюлендс анализировал уже атомные массы, сократив количество анализируемых элементов до образующих группы, существование которых было общепризнано. Эти элементы он расположил в ячейках таблицы таким образом, чтобы их размещение отражало сходство химических свойств элементов, параллельно учитывая соотношения между атомными весами. Положение некоторых элементов было неоднозначно: литий и магний, например, были помещены сразу в несколько положений, так как благодаря арифметическим преобразованиям, выполненным для их атомных масс, они могли соответствовать нескольким группам. Несмотря на ряд ошибок и недоработок, в таблице Ньюленд-

са появилось два принципиальных нововведения. Во-первых, Ньюлендс разместил в своей таблице кремний и олово не подряд, а оставил между ними пустую клетку, в которую, как он предполагал, нужно будет поместить еще не открытый элемент. Такой подход вызывал возражения коллег, которые высказывали предположение о том, что два похожих по свойствам элемента могут быть просто парой и не стоит уподобляться Дёберейнеру и считать, что существование триад близких по свойствам элементов является законом природы. Тем не менее следует признать, что именно Ньюлендс заложил традицию оставлять «белые места» в таблицах, содержащих информацию об элементах. Чуть позже Дмитрий Иванович не только поддержит идею британского коллеги, но и предскажет свойства элемента, который должен будет заполнить пустую клетку. Во-вторых, Ньюлендс, как несколько позже и Менделеев, рассматривал свойства элементов как более значимый критерий для их систематизации, чем значение атомной массы (при небольшом различии). Британский химик поместил более тяжелый теллур (атомная масса 128) перед йодом (атомная масса 127), объясняя свое решение тем, что у теллура гораздо больше общего с серой и селеном, а у йода — с хлором и бромом. Такую «аномалию», присутствовавшую и в предложенной Менделеевым таблице, удалось объяснить только десятилетия спустя, когда работы Генри Мозли (1887–1915) и Джеймса Чедвика (1891–1974) позволили понять строение атома. Только в результате их исследований удалось определить, что атомная масса складывается из суммы масс протонов и нейтронов, существуют изотопы химических элементов, а свойства определяются не в целом массой, а зарядом ядра, который совпадает атомным номером элемента.

К слову сказать, концепция атомного номера — тоже идея, нашедшая отражение в работах Ньюлендса. В августе 1864 года исследователь опубликовал третий вариант таблицы, который был еще меньше предыдущих, в нем все так же ряд элементов был размещен «не на свои места», но в этой версии таблицы каждому элементу было присвоено свое порядковое число — порядковый номер. Нововведения Ньюлендса были очень близки к идее Периодического закона, но ученый сам вызвал огонь критики современников, пытаясь объяснить обнаруженные закономерности не очень удачной аналогией: «*Разность в номерах наи-*