

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ИФР

110

ОБ ОТКРЫТИИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ¹⁾

А. В. Раковский, Москва.

Современное учение о строении атомов, тесно связавшее столь отдаленные области знания, как спектроскопию и периодическую систему химических элементов, при внимательном рассмотрении вопроса приводит нас в восхищение перед гением Д. И. Менделеева, создавшим столь совершенную систему на основании весьма скудных данных. Совершенство этой системы сказалось только со времени возникновения учения о строении атомов и было доказано физиками; с химической точки зрения оно недоказуемо. В химической литературе иногда проскальзывает мнение, что создание периодической системы элементов есть плод строго индуктивного мышления и явилось результатом внимательного изучения фактов. Однако краткая историческая справка о первых шагах Д. И. Менделеева в этой области покажет, что указанное мнение неверно.

Для того, чтобы должным образом оценить творчество Д. И. Менделеева, необходимо на короткий момент мысленно перенестись в ту эпоху, когда Менделеев приступил к поискам периодического закона. Это было в конце 60-х годов прошлого столетия. Только что отзвучали страстные споры между сторонниками старых химических теорий, теорий типов и радикалов и новой теории валентности. Ожесточенно велись споры между двумя лагерями новой теории, сторонниками постоянной и переменной валентности элементов. Всего десяток лет прошлого со времени выхода в свет исторической работы Канницаро; крупная идея о необходимости отчетливого разделения понятий эквивалентного атомного и молекулярного весов еще не вошла в повсеместное употребление. Вспомним, что знаменитый французский химик Бертло только в 80-х годах прошлого столетия перешел с языка эквивалентов на язык атомных весов. Само понятие об атомном весе не представлялось всем химикам столь важным и кардинальным, как нам теперь.

¹⁾ Из речи „О работах Д. И. Менделеева“, произнесенной в Центральном Доме Ученых в Москве по поводу 20-летия со времени смерти Д. И. Менделеева.

К концу 60-х годов химия определила около 64 элементов. Приняв атомный вес за основное свойство элементов, Менделеев расположил их по возрастающим значениям атомных весов и заметил не только отдельные группы элементов с повторяющимися свойствами, как это видели уже Деберейнер (триады) и Ньюлендс (октавы), но и увидел, что все элементы подчинены общему закону, закону периодичности, который он выразил следующими словами: „элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств“. Но Менделеев не ограничился открытием периодического закона, а в том же 1869 г. сделал первую попытку дать систему элементов на основании открытого им закона (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1.

1869			
H = 1		Ti = 50	Zr = 90
		V = 51	Nb = 94
		Cr = 52	Mo = 96
		Mn = 55	Rh = 104,4
		Fe = 56	Ru = 104,4
		Ni = Co = 59	Pd = 106,6
		Cu = 63,4	Ag = 108
		Zn = 65,2	Cd = 112
		? = 68	Ur = 116
		? = 70	Sn = 118
Li = 7	Be = 9,4	Mg = 24	As = 75
	B = 11	Al = 27,4	Se = 79,4
	C = 12	Si = 28	Br = 80
	N = 14	P = 31	J = 127
	O = 16	S = 32	Rb = 85,4
	F = 19	Cl = 35,5	Sr = 87,6
	Na = 23	K = 39	Ce = 92
		Ca = 40	La = 94
		? = 45	Di = 95
		? Er = 56	Th = 118 ?
		? Yt = 60	
		? Ln = 75,6	

В этой таблице Менделеев стоял действительно на почве фактов, зато и таблица не представляла большого интереса.

В следующем 1870 г. появилась статья Л. Мейера, в которой он цитирует Менделеева и дает таблицу, в существенном тождественную с Менделеевской таблицей; новое в этой статье — ныне известная кривая атомных объемов. Глядя на этот рисунок, мы действительно убеждаемся в существовании периодического закона, но безусловно столь сложного, что становятся вполне понятными слова Л. Мейера: „Было бы поспешно изменять донныне принятые атомные веса на основании столь непрочного исходного пункта“. В это же время Менделеев, углубляя свои идеи, особое внимание обратил на периодичность не физических, а химических свойств элементов. Рассмотрев, с одной стороны, атомные веса, а с другой — высшую валентность элемента в солеобразующих окислах, Менделеев заметил возможность значительно более строгой и правильной периодичности, правда, ценою крупного шага — изменений атомных весов ряда элементов, т. е. шага,

отважиться на который Л. Мейер не считал возможным. Уже в 1871 г. Менделеев дал новую таблицу, по существу совпадающую с современной общепринятой таблицей; здесь элементы уже разбиты на 8 групп и на периоды. Необходимо однако обратить внимание на ту революцию, которую вынужден был сделать Менделеев в общепринятых атомных весах, для того, чтобы составить свою таблицу элементов.

В таблице 2 мною помещены только те элементы, размещение которых или вовсе не вызывало сомнений или вызывало некоторое только недоумение (подчеркнутые элементы).

ТАБЛИЦА 2.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Типич. элементы	Li	?	B	C	N	O	F	
1 период	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
2 "	K	Ca		Ti	V	Cr	Mn	Fe ? ? Cu
3 "	?	Zn	—	—	As	Se	Br	
4 "	Rb	Sr	?	Zr	Nb	Mo		? ? ? Ag
5 "	?	Cd		Sn	Sb	?	?	
6 "	Cs	Ba		—	—	—		—
7 "				—	—	?	?	?
8 "				—	Ta	W		? ? ? ?
9 "	?	Hg	Tl	Pb	Bi			
10 "								
	R ₂ O	R ₂ O ₂	R ₂ O ₃	R ₂ O ₄ RH ₄	R ₂ O ₃ RH ₃	R ₂ O ₆ RH ₂	R ₂ O ₇ RH	R ₂ O ₄

Таким образом из 64 элементов размещение только 35 элементов не вызывало сомнений; 8 элементов, подчеркнутых в таблице, вызывали недоумение уже у самого Менделеева еще в 1869 г., несколько непонятно было попадание Zn, Cd и Hg в одну группу с Mg, Ca, Sr и Ba и такое же попадание Cr и Mn, первого в группу S, Se и Te, второго в группу галоидов. Алюминий доставлял тоже некоторые хлопоты; дело в том, что определение плотности пара хлористого алюминия привело к формуле Al₂Cl₆, следовательно, алюминий надо было считать четырехатомным элементом. Ненормальным казалось помещение и свинца в IV группу, так как в то время еще не были известны соединения четырехатомного свинца. Но эти затруднения были небольшие по сравнению с тем, которые встретились при попытке размещения остальных элементов в таблице: здесь потребовалось радикальное средство — или резкое изменение общепринятых атомных весов или размещение элементов по местам, не отвечающим их атомным весам.

В следующей таблице показаны элементы, атомные веса которых Менделееву пришлось изменить; во втором столбце показаны

атомные веса, принятые до Менделеева, в третьем — измененные Менделеевым.

ТАБЛИЦА 3.

Be	13	9
In	75,6	113
La	94	137
Di	95	140
Y	60	88
Er	112,6	178
Ce	92	138
Th	116	232
U	120	240

У следующих элементов Менделеев изменил порядок следования друг за другом:

ТАБЛИЦА 4.

До Менделеева	Менделеев
Rh 104,4	Ru 104
Ru 104,4	Rh 104
Pd 106,6	Pd 104
Pt 197,4	Os 199
Ir 198	Ir 198
Os 199	Pt 197
Au 197	Au 197

Для Ni и Co, а также Te и J Менделеев сравнивал атомные веса (59 для первой пары, 127 для второй), для титана считал вероятным более низкий атомный вес (<50).

Итак из 63 известных элементов 8 помещались в таблицу с нарушением химического родства, а для 20 элементов пришлось или изменить их атомный вес или ставить их в ненормальное для них положение.

Допустим, что мы живем в 1871 г. с нашей психологией, с нашим уважением к фактам, представим себе, что к нам приходит химик и заявляет, что он открыл периодический закон и что на нем он строит естественную систему элементов, но... для этого необходимо из 63 элементов над 28 сделать большее или меньшее насилие, вплоть до резкого изменения их атомных весов. Едва ли я ошибусь, если скажу, что большинство из нас отнеслось бы к такому открытию отрицательно, и такую систему элементов назвало бы противоестественной.

Не подлежит сомнению, что Менделеев открыл свою систему не на основании фактов, а наперекор фактам. Здесь Менделеев обнаружил ту сторону своего ума, которая отличает гения от таланта, — большую интуицию, великий и редкий дар природы, позволяющий увидеть истину сквозь шелуху неверных фактов, недоступную взору громадного большинства людей.

Насколько велика была вера Менделеева в правоту своей идеи, видно из того, что он сделал еще один большой шаг вперед и

в том же 1871 г. предсказал не только существование ряда неизвестных элементов, но и их будущие свойства, а также свойства их соединений. Особый исторический интерес представляют предсказания свойств 3 элементов, названных Менделеевым экабором, экаалюминием и экасилицием.

Мы не должны удивляться, что идеи Менделеева были приняты в науке в лучшем случае сдержанно; понятны предостережения Кольбе от попыток заменять опыт спекуляциями, понятны замечания Любавина о „грубо-приближенном“ характере закона Менделеева, о возможности построения новых систем, не хуже Менделеевской и т. д. Напротив, мы можем удивляться Рихтеру, который уже в 1874 г. в своем учебнике неорганической химии в основу плана положил периодическую систему элементов.

Потребовались долгие годы для подтверждения идей Менделеева, потребовалось открытие новых элементов, вполне подтвердивших предсказания Менделеева, чтобы ученый мир обратил должное внимание на его идеи.

Интересно, что первым крупным фактом в пользу Менделеева было не подтверждение исправлений им атомных весов уже известных элементов, а подтверждение его предсказаний свойств новых элементов. В 1875 г. Лекок-де-Буабодран открыл новый элемент галлий; в августе этого года он дал предварительное описание способа открытия галлия и его некоторых свойств. В ноябре того же года Менделеев печатает статью, в которой указывает, что открытый галлий есть ничто иное, как предсказанный им экаалюминий, и что он должен иметь атомный вес около 68, удельный вес — 6,0—5,9, атомный объем — 11,5. Первое определение удельного веса, сделанное Лекком-де-Буабодраном, дало цифру 4,7; получив большие количества элемента, он определяет его удельный вес и находит его равным 5,96. Атомный вес галлия оказался 69,9, атомный объем — 11,7¹⁾.

В 1879 г. Нильсон открыл скандий; в 1880 г. он смог показать, что скандий обладает свойствами, предсказанными Менделеевым для экабора²⁾.

В 1884 г. закончились окончательно споры об атомном весе бериллия в пользу Менделеева; постепенно долгие опыты исследования подтверждали одно за другим исправления атомных весов, сде-

¹⁾ «Il n'est pas besoin d'insister, je crois, sur l'extrême importance qui s'attache à la confirmation des vues théorétiques de M. Mendéléef concernant la densité du nouvel élément» [Lecoq de Boisbaudran, *Compt. rend.* 83, 613 (1876)].

²⁾ «... So bestätigten sich dadurch auf das augenscheinlichste die Spekulationen des russischen Chemikers, welche nicht nur die Existenz der genannten Grundstoffe (галлия и скандия) voraussehen liessen, sondern, auch die wesentlichsten Eigenschaften derselben im voraus anzugeben vermochten». Nilson, *Ber. d. deutsch. Ges.* 13, 1442, 1450 (1880)].

ланные Менделеевым в 1871 г.; так, в 1884 г. атомный вес урана окончательно был признан равным 240, в 1885 г. для церия был установлен атомный вес 138, в 1888 г. для индия 113. До 90-х годов прошлого столетия затянулись работы, окончательно подтвердившие исправления порядка атомных весов платиновых металлов.

Однако, повидимому, наиболее сильное впечатление на современников произвело открытие Винклером в 1886 г. германия, свойства которого удивительно совпадали с предсказанными свойствами экасилиция.

По мнению Винклера нельзя требовать более сильного доказательства правильности учения о периодичности свойств элементов, чем это совпадение свойств экасилиция и германия; это не простое подтверждение искусной теории, „er bedeutet eine eminente Erweiterung des chemischen Gesichtsfeldes. einen mächtigen Schritt ins Reich der Erkenntnis“.

Эти блестяще оправдавшиеся предсказания представляют торжество не только Менделеева: это—великое торжество человеческого разума. Когда Леверье и Адамс „на кончике пера“ открыли новую планету Нептун, это было гордостью астрономии, и нет учебника по астрономии, в котором бы об этом открытии не упоминалось. Я полагаю, что открытие и предсказания Менделеева еще более удивительны. Леверье и Адамс открыли Нептун, опираясь на видимые неправильности в движении Урана и базируясь на всеми признанном законе Ньютона. Менделеев открывал элементы и предсказывал их свойства, опираясь на пустые клетки в созданной им же системе и базируясь на законе, им же открытом и далеко не всеми признанном.

Открытие инертных газов в девяностых годах прошлого столетия не только не создало затруднений периодической системе элементов, но оказалось очередным триумфом ее. Эти элементы, не обладающие валентностью, образовали нулевую группу в системе, переходную от сильно электроотрицательных элементов VI группы (галогенов) к сильно положительным металлам I группы. Вслед за открытием первых представителей нулевой группы (гелия и аргона) Ю. Томсен, пользуясь методом Менделеева, предсказал существование других элементов этой же группы и их атомные веса, что впоследствии также блестяще подтвердилось.

ТАБЛИЦА 5

Атомные веса

Предсказано Томсеном .	4	20	36	84	132	212	292
Найдено	4,00	20,2	39,9	82,9	130,2	223	
	гелий	неон	аргон	криптон	ксенон	нитон	

Менделеевым были предсказаны еще другие элементы, которые еще донныне с полною достоверностью не открыты.

Вполне понятно, что с ходом времени все химики должны были считаться с периодической системой, хотя бы из-за тех услуг, которые она оказала в окончательном установлении атомных весов элементов; в этом отношении периодическую систему пришлось поставить в один ранг с законами Авогадро, Дюлонга и Пти и Мичерлиха (изоморфизм). С течением времени периодическая система все чаще и чаще входит в руководства и учебники неорганической химии в качестве классификационного начала. И тем не менее еще в начале XX столетия мы встречаем весьма сдержанное отношение к периодическому закону и к системе Менделеева у ряда крупных исследователей. Так, Оствальд в своих „Основах неорганической химии“ отводит периодической системе последние страницы, подчеркивает ее несовершенства и говорит (1900 г.): „Здесь мы имеем дело не с законом природы в строгом смысле слова, но с принципом классификации чего-то не вполне определенного“.

Чем же объясняется такое сдержанное отношение к периодическому закону? Несомненно, причины для этого были. Дело не в том, что до последнего времени нельзя было объяснить аномалий в размещении некоторых элементов, как, например, иода и теллура, никеля и кобальта, аргона и калия; дело не только в трудности размещения элементов редких земель. Главная причина неудовлетворенности от периодической системы лежала в непонятных переходах в атомных весах от одного элемента к другому, в дробных значениях атомных весов, в непонятном попадении ряда элементов в чуждую им компанию (например Mn среди галоидов). Если элементы помещаются в правильно расположенных клетках, то почему разницы между атомными весами так различны и так причудливо различны?

Только последние десятилетия принесли разгадку если не всех, то главнейших из этих вопросов. Открытие изотопии и порядкового числа элементов, в связи с современными теориями строения атомов, дали ответ на эти вопросы, а вместе с тем показали, что периодический закон есть „закон природы в строгом смысле слова“.

Судьба не дала Д. И. Менделееву дожить до этого последнего триумфа его главнейшего труда.