

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

**ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
И ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ**

Б. М. Кедров

«Периодическая законность первая дала возможность видеть неоткрытые ещё элементы в такой дали, до которой невооружённое этою законностью химическое зрение до тех пор не достигало ...»

(Д. И. Менделеев)

**1. ТАБЛИЧКА С УКАЗАНИЕМ ТРЁХ ЭЛЕМЕНТОВ
БУДУЩЕЙ НУЛЕВОЙ ГРУППЫ**

В кабинете Д. И. Менделеева при Ленинградском государственном университете им. А. А. Жданова идёт работа по изучению огромного рукописного наследства великого русского учёного. Один за другим открываются интереснейшие документы, проливающие свет на различные стороны его научного творчества. Особенно тщательно изучаются материалы, относящиеся к открытию периодического закона. Среди них особое внимание привлекает одна табличка, составленная Менделеевым в феврале или начале марта 1869 г., т. е. в те самые дни, когда был открыт периодический закон. Ниже приведена её расшифровка, произведённая нами (см. табл. I). Для того чтобы разобраться в ней, воспроизведём верхнюю часть другой рукописной таблицы элементов (см. табл. II), которая написана Менделеевым на обороте того самого листа бумаги, на котором написана табл. I*).

*) Ныне подготовлен к печати том «Научное наследство. Д. И. Менделеев», объединяющий 19 публикаций различного рода документов, относящихся к открытию Менделеевым периодического закона (публикации Д. И. Менделеевой-Кузьминой и Т. С. Кудрявцевой с комментариями автора данной статьи). Табл. I и II входят в первую из этих публикаций. В табл. I светлым шрифтом обозначены записи, сделанные после составления обоих столбцов.

Таблица I

Нечетноатомные		Двухатомные	
H = 1		H ₂ = 2	7
Li = 7	6 — 6 ²	Be = 9	3
B = 11	4	C = 12	4
N = 14	3 10 ²	O = 16	8
F = 19	5	Mg = 24	4
Na = 23	4	Si = 28	4
Al = 27	4	S = 32	8
P = 31	4	Ca = 40	
Cl = 35	4	Ti = 50	
K = 39	4	Fe = 56	

не доста[ет] $x = 20 \cdot \frac{1}{2}$?

не доста[ет] $x = 36 - 2 \cdot \frac{1}{2}$?

Cr²⁺O³⁻

Таблица II

H = 1						
Li = 7	Be = 9	B = 11	∕C = 12	N = 14	O = 16	F = 19
Na = 23	Mg = 24	Al = 27 ∕	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35
K = 39	Ca = 40	? = 45	∕Ti = 50	V = 51	Cr = 52	Mn = 55

Обозначая любой элемент обобщённо буквой R, можно под-
писать под каждым столбцом табл. II формулу окисла или форму-
лу водородистого соединения:

R ²⁺ O	RO	R ²⁺ O ³⁻	RO ²⁺ RH ⁴⁺	RH ³⁺	RH ³⁺	RH ⁺
-------------------	----	---------------------------------	--------------------------------------	------------------	------------------	-----------------

Обозначая, далее, через X эквивалент O или H , перепишем эти формулы так:



Указывая лишь численное значение атомности (валентности) элементов, получим ряд:

1 2 3 4 3 2 1.

Чётно- и нечётно-атомные элементы здесь последовательно чередуются, причём в каждом ряду число групп с чётно-атомными элементами равно трём, а с нечётно-атомными равно четырём. Это и выражено в нижней части табл. I.

В табл. I Менделеев сводит в два столбца нечётно-атомные элементы (левый столбец) и чётно-атомные или, как он их называет, двуатомные элементы (правый столбец); при этом в каждом столбце соблюдается последовательность возрастания атомных весов. Достигается это так, что из табл. II удаляются все элементы будущих чётных групп (II, IV и VI) (обозначены жирным шрифтом):

H						
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca		Ti		Cr	

Из оставшихся элементов образуется отдельный столбец так же, как и из удалённых. Одновременно Менделеев исследует различие между чётными и нечётными рядами в периодической системе. (В табл. II первые обозначены значком //, вторые \\\.) В дальнейшем Менделеев главное внимание переносит на различие чётных и нечётных рядов, оставляя совершенно в стороне вопрос о различии между чётными и нечётными группами. Тем не менее примечателен тот факт, что в самый первый момент, едва только периодический закон был открыт, Менделеев исследовал свою только что созданную систему элементов под углом сопоставления чётных и нечётных групп.

Образовав столбец следующих друг за другом в порядке возрастания атомных весов нечётно-атомных, а затем столбец чётно-атомных элементов, Менделеев приступает к рассмотрению разности между атомными весами у каждой пары смежных элементов, отдельно в каждом столбце. Это значит, что он находит разности между атомными весами у элементов, стоящих через один в периодической системе, кроме крайних, стоящих в начале и в конце каждого ряда, которые, будучи в обоих случаях нечётно-атомными, непосредственно примыкают друг к другу, так как между ними нет чётно-атомного элемента.

В левом столбце табл. I во всех случаях (кроме трёх) разность в атомных весах равна 4; в двух случаях (две смежные пары: $N-B=3$ и $F-N=5$) она равна 3 и 5 так, что их сумма составляет 8; в среднем это даёт опять-таки 4; и только в одном случае для $Li-H=6$ она сильно отклоняется от среднего значения, равного 4; но по отношению к водороду, как самому типическому элементу, стоящему в начале всей системы, Менделеев допускает резкое отклонение от средней нормы и в данном случае. Он делает даже попытку определить разности в атомных весах между первым членом столбца ($H=1$) и последующими членами ($Li-H=6$; $B-H=10$), но затем бросает эту попытку, ставит в обоих случаях знак вопроса и переходит к правому столбцу.

Первоначально правый столбец начинался с бериллия ($Be=9$), как самого лёгкого из всех известных чётно-атомных элементов. Разность в атомных весах смежных элементов в начале столбца близка к 4 ($C-B=3$) или равна 4 ($O-C=4$); затем происходит как бы перескок через пустое место, и разность даёт в точности удвоенную величину: $4 \cdot 2 = 8$ ($Mg-O=8$); затем снова идут две четвёрки ($Si-Mg=4$ и $S-Si=4$), и вновь перескок на 8 ($Ca-S=8$). Такой же перескок наблюдается и в самом начале этого столбца — от нуля сразу до 9. Менделеев допускает, что в каждом из отмеченных трёх случаев имеется неизвестный чётно-атомный элемент с промежуточным атомным весом; тогда в обоих рядах соблюдался бы общий закономерный порядок в изменении атомных весов у каждой пары смежных нечётно-атомных элементов, и у каждой пары смежных чётно-атомных элементов. Этот порядок выразился бы в том, что указанная разность всюду равнялась бы 4, с редким отклонением на 1 в ту или иную сторону, кроме легчайших (типических) элементов, стоящих в начале каждого ряда, где она могла значительно отклоняться от 4.

Руководствуясь указанным соображением, Менделеев вносит в правый столбец следующие предположительные дополнения:

во-первых, он вписывает над $Be=9$ молекулярный водород $H^2=2$, который должен играть в данном случае роль легчайшего чётно-атомного элемента, занимающего в системе место между $H=1$ и $Li=7$;

во-вторых, он отмечает, что между $O=16$ и $Mg=24$ среди чётно-атомных элементов недостаёт элемента X с атомным весом 20; предполагая на момент, что X — это, возможно, фтор, Менделеев затем зачёркивает символ F, поскольку фтор — нечётно-атомный элемент, а речь идёт о неизвестном чётно-атомном элементе, с атомным весом на 1 большим, чем у фтора; очевидно, что в системе элементов недостающий элемент $X=20$ должен занять место между двумя нечётно-атомными элементами: $F=19$ и $Na=23$;

в-третьих, он отмечает, что между $S = 32$ и $Ca = 40$ среди тех же чётно-атомных элементов недостаёт ещё одного элемента X с атомным весом 36; предполагая на момент, что им мог быть хлор, Менделеев зачёркивает затем символ Cl , ибо Cl , так же как и F , является элементом нечётно-валентным; недостающий элемент $X = 36$ должен стать в системе элементов на место между $Cl = 35$ и $K = 39$. Таким образом, предположительным введением трёх недостающих элементов Менделеев разбил пополам (по две четвёрки каждую) обе аномальные восьмёрки в разностях у атомных весов; кроме того, он снизил скачок к первому члену столбца, так как теперь вместо перехода сразу к 9 получился переход от 0 к 2 ($H^2 = 2$) и от 2 к 9, т. е. на 7 ($Be - H^2 = 7$). В итоге закономерное возрастание атомных весов на 4 единицы у каждой пары смежных элементов в обоих столбцах табл. I было выдержано почти безупречным образом, с поправкой лишь для начальных (типических) членов каждого столбца.

Но что это за недостающие элементы? Каково их положение в общем ряду элементов во всей их системе? Какими другими свойствами, кроме уже вычисленных предположительно значений атомных весов, они обладают? Ответ на эти вопросы представляет исключительный интерес.

Прежде всего, обратим внимание, что все три предполагаемые элемента обладают примерно такими же атомными весами (2; 20; 36), как открытые спустя 25—30 лет гелий, неон и аргон (4; 20,2; 39,9). Порядок самих величин и их последовательность в обоих случаях одни и те же; важно то, что атомные веса $H^2 = 2$ и $He = 4$, несмотря на их различие, находятся в промежутке между $H = 1$ и $Li = 7$.

Далее, обратим внимание, что все три недостающие элемента должны занять определённое положение в системе в конце (или в начале) каждого из трёх первых её рядов, т. е. такое положение, чтобы нигде два нечётно-атомных элемента не примыкали непосредственно друг к другу, а примыкали только к чётно-атомным элементам; в таком случае в системе элементов чётно- и нечётно-атомные элементы чередовались бы последовательно, без каких-либо перерывов.

При этом неизвестные элементы должны были бы образовать одну общую, совершенно особую группу (именно группу), которая стояла бы перед первой группой щелочных металлов (H^2 перед Li ; $X = 20$ перед Na ; $X = 36$ перед K) и после седьмой группы галоидов ($X = 20$ после F ; $X = 36$ после Cl) или после водорода, который в известной степени близок к галоидам (H^2 после H). Это как раз то самое место в системе, которое позднее заняла нулевая группа инертных газов.

Положение ожидаемой группы недостающих элементов в периодической системе указывает на возможные свойства её членов:

справа от неё стоят сильнейшие металлы, слева—сильнейшие неметаллы; согласно же периодическому закону элемент, занимающий в системе промежуточное место между двумя другими, должен показывать среднее значение свойств между их свойствами. В соответствии с этим Менделеев складывает численные значения свойств у обоих крайних членов и находит среднее. Это же относится и к качественной характеристике промежуточного члена; например, место между сильным и слабым металлами занимает элемент со средне-выраженными металлическими свойствами. Если же применить этот приём к случаю определения средних свойств относительно сильнейших металлов и сильнейших неметаллов, для чего мысленно надо сложить эти две крайние противоположности друг с другом, то, очевидно, надо прийти к выводу, что обе противоположности будут нейтрализовать одна другую, будут взаимно компенсироваться, как компенсируется отрицательное и положительное электричество. (Кстати, сам Менделеев говорил о неметаллах как электроотрицательных элементах и о металлах как электроположительных элементах.)

В больших периодах системы переход от одной крайности (от начала периода, например от К) к другой (к его концу, соответственно, к Br) совершается постепенно и последовательно, через 15 элементов, занимающих промежуточные места в системе, лежащие между резко выраженными (щелочными) металлами и столь же резко выраженными неметаллами (галоидами). При движении слева направо по системе, от начала каждого периода к его концу, металлические свойства у элементов последовательно ослабевают, а неметаллические—столь же последовательно усиливаются. При этом наиболее типичным примером элементов переходного характера служат у Менделеева металлы VIII группы¹. (Заметим, что в 1869 г. VIII группа Менделеевым ещё не была сформирована.) Так совершается переход от щелочного металла к галоиду в системе.

Иначе дело обстоит при переходе от конца одного периода к началу следующего за ним периода, т. е. от галоида к щелочному металлу. Здесь скачок, будучи очень резким, отнюдь не представлял собою такого же последовательного изменения свойств, как в первом случае; в 1869 г. никаких промежуточных форм здесь не было обнаружено, а сразу и непосредственно совершался переход от наиболее сильного неметалла (например, Cl), к наиболее сильному металлу (K). Возник вопрос, какими свойствами должен был бы обладать элемент, если бы он встал между Cl=35 и K=39? Очевидно, он должен был бы представлять собою переход от некоторой отрицательной величины (характеризующей химизм галоида) к такой же примерно по абсолютному значению положительной величине (характеризующей химизм щелочного металла). Таким переходом могли быть только нуль, полнейшая нейтральность, отсутствие химической активности; это подобно тому, как

Без допущения новых, недостающих элементов число нечётно-атомных элементов в каждом ряду элементов оказывается на единицу больше, чем чётно-атомных: 1 против 0 в первом ряду; 4 против 3 в следующих двух рядах. Это отмечает Менделеев в табл. I (внизу). Предположение о недостающих чётно-атомных элементах ликвидирует несоответствие между числом чётных и числом нечётных групп в малых периодах и создаёт в этом отношении полную симметрию: в каждом периоде число их становится одинаковым.

Насколько большое значение придавал Менделеев симметрии, показывают его записи в научном дневнике, который он вёл с конца 1870 г. по конец 1871 г. *). Здесь он записывает: «Два понятия лежат всюду: симметрия и симпатия». И далее: «Три понятия в философии наук: симпатия, симметрия и движение, они всюду». Стремление отразить в рядах элементов объективно существующую симметричность отношений между элементами как раз и вынуждало Менделеева ввести дополнительные чётно-атомные элементы с атомными весами 2, 20 и 36.

Но суть дела заключается не только и даже не столько в том, чтобы признать и выразить определённую симметрию в числе групп чётно- и нечётно-атомных элементов. Суть дела — в самом численном значении атомности x у предполагаемых недостающих элементов. Последовательный порядок уменьшения атомности от 4 до 1 во второй половине одного ряда и столь же последовательное её возрастание от 1 до 4 в первой половине следующего ряда требовали того, чтобы x был равен 0; только в этом случае соблюдался бы общий ход изменения атомности как в пределах каждого ряда, так и при переходе от одного ряда к другому, следующему за ним.

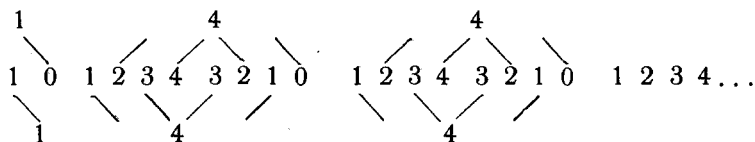
Хотя правый столбец в табл. I Менделеев обозначил как столбец «двуатомных элементов», но надо понимать это так, что сюда включены все чётно-валентные элементы; например: C, дающий CO_2 ; Si, дающий SiO_2 ; Ti, дающий TiO_2 . Поэтому признание, что $x = 0$, отнюдь не противоречило бы общей характеристике правого столбца, а, напротив, вполне отвечало бы ей.

Далее, если ради симметрии в числе чётных и нечётных групп число первых требовалось увеличить на одну (введением недостающих элементов между будущими I и VII группами), то ради того же соображения, как нам кажется, нельзя было приписать этим недостающим элементам иной атомности, кроме равной нулю, ибо сумма всех значений атомности у четырёх нечётно-атомных элементов каждого малого периода ($1 + 3 + 3 + 1 = 8$) уже равнялась

*) Этот дневник хранится в кабинете Д. И. Менделеева при ЛГУ и значится как тетрадь № 1. Приводимые ниже записи сделаны в нём на стр. 42 и 48. В упомянутом выше томе «Научное наследство. Д. И. Менделеев» часть этого дневника составляет пятнадцатую публикацию.

сумме всех значений у трёх его чётно-атомных элементов ($2 + 4 + 2 = 8$). Следовательно, в этом отношении симметрия была уже достигнута; всякое иное значение для атомности x недостающих элементов, кроме $x = 0$, нарушило бы достигнутую уже симметричность обоих типов групп (чётно- и нечётно-валентных). Поэтому, подходя к решению вопроса также и с этой стороны, следовало допустить, что атомность у недостающих элементов должна быть равной нулю. Кстати, на это указывало и включение молекулы H^2 на место между $H = 1$ и $Li = 7$, ибо в H^2 обе свободные атомности водорода взаимно насыщены; поэтому суммарная атомность H^2 равняется нулю.

В итоге, заменяя в предыдущем ряду x на нуль, можно было получить следующий ряд значений атомности:



Для обоих малых периодов здесь во всём соблюдена полная симметрия.

Так бы, повидимому, обстояло дело с выяснением количественной стороны вопроса (в смысле выяснения численного значения атомности), если попытаться на основе табл. I продолжить исследование предположительных свойств у недостающих элементов. Хотя такого более детального исследования Менделеев и не провёл, тем не менее табл. I содержит уже все данные к тому, чтобы вывести заключение, что атомность недостающих элементов должна была бы равняться нулю.

Таким образом, рассмотрение системы элементов (табл. II) как с качественной стороны (в части химизма элементов), так и с количественной стороны (в части величины их атомности) приводит к одному и тому же результату: свойства трёх недостающих элементов с атомными весами 2, 20 и 36 должны выражать их полную химическую нейтральность, инертность, отсутствие химической активности, и соответственно этому — равенство нулю их атомности.

Но самым, пожалуй, замечательным было предвидение Менделеевым не отдельных недостающих элементов в уже существующих группах, а именно целой новой группы элементов, долженствующей встать *перед* группой щелочных металлов и *после* группы галондов, т. е. между будущими I и VII группами. Как известно, трудность, связанная с выделением в системе элементов такой именно группы элементов, явилась причиной того, что в период с 1894 по 1900 гг. у Менделеева возникали сомнения в элементарности аргона и его аналогов. Между тем разрешение этой трудности было заключено уже в табл. I, составленной

Менделеевым за 25 лет до открытия аргона и за 30 лет до выделения в периодической системе новой (нулевой) группы.

Таким образом, табл. I содержит: 1) предвидение Менделеевым трёх неизвестных элементов; 2) указание на их атомные веса 2, 20 и 36; 3) указание на их место в системе элементов между H и Li, F и Na, Cl и K; 4) указание на то, что недостающие элементы должны обладать чётной атомностью и 5) что они должны образовывать особую группу, такую же, как группы щелочных металлов и галогенов.

Кроме того, из табл. I можно было бы сделать вывод, что 6) недостающие элементы должны быть химически нейтральными, инертными («средними» между галоидами и щелочными металлами) и 7) что они должны обладать атомностью, равной нулю, т. е. минимальной, которая имеет место при переходе от нисходящей линии атомностей в конце одного периода (4, 3, 2, 1) к восходящей линии атомностей в начале следующего периода (1, 2, 3, 4). Хотя сам Менделеев последних двух выводов не сделал, но они в неявном виде содержатся в его выкладках.

2. ПРЕДВОСХИЩЕНИЕ МЕНДЕЛЕЕВЫМ ОДНОГО ИЗ ОТКРЫТИЙ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

Обратим внимание ещё на одну особенность, присущую тем числам, которые содержит табл. I. Сопоставляя разности атомных весов между элементами чётной атомности и между элементами нечётной атомности, Менделеев нащупал одну из закономерностей ядерной физики². Заметим, что в первых трёх рядах периодической системы чётность и нечётность порядковых номеров у элементов (установленных в 1913 г.) совпадает с чётностью и нечётностью атомности соответствующих элементов, как её определил Менделеев в табл. I. Объясняется это тем, что нарастание числа валентных электронов в оболочке атома соответствует нарастанию заряда ядра Z , равного численно порядковому номеру элемента. Иными словами, элементы с нечётной атомностью (равной 1 или 3) обладают вместе с тем и нечётными порядковыми номерами, а элементы с чётной атомностью (равной 2 и 4, а также нулю) обладают чётными порядковыми номерами. Значит, левый столбец в табл. I на деле представляет собой элементы с нечётными зарядами ядра ($Z^{\text{нечёт}}$), а правый — с чётными ($Z^{\text{чёт}}$). Известно, что у лёгких элементов $Z^{\text{нечёт}}$ от F до P имеется по одному устойчивому изотопу; при этом состав ядра у P^{31} больше на один гелион (альфа-частицу), чем у Al^{27} , у Al^{27} больше на 1 гелион, чем у Na^{23} , у Na^{23} больше на 1 гелион, чем у F^{19} . Это означает, что разность атомных весов (точнее сказать, массовых чисел) у пары смежных элементов $Z^{\text{нечёт}}$ равна 4. То же самое наблю-

дается и для преобладающих изотопов двух следующих (по системе) один за другим элементов $Z^{\text{нечёт}}$: для Cl^{35} , ядро которого больше на 1 гелион, чем у P^{31} , и для K^{39} , ядро которого больше на 1 гелион, чем у Cl^{35} . То же самое наблюдается и для преобладающих изотопов двух предшествующих (по системе) элементов: для B^{11} , ядро которого больше на 1 гелион, чем у Li^7 . Некоторое отклонение наблюдается только у азота, у которого преобладающим является не изотоп N^{15} , а изотоп N^{14} ; тем не менее общая закономерность здесь соблюдается так, что разность в составе ядер у F^{19} и B^{11} (т. е. у двух элементов $Z^{\text{нечёт}}$, расположенных через один) равна двум гелионам. Таким образом, если рассматривать единственные или преобладающие изотопы у элементов $Z^{\text{нечёт}}$ от Li до K, то разность в составе их ядер будет, как правило, равна одному гелиону, а значит, разность в атомных весах (точнее, в массовых числах) равна 4.

Для элементов $Z^{\text{чёт}}$ от He до Ca наблюдается, как правило, такая же картина, за исключением аргона и бериллия. Но у элементов $Z^{\text{чёт}}$, расположенных через один, общая закономерность наблюдается и здесь; преобладающими у элементов $Z^{\text{чёт}}$ являются изотопы, ядра которых содержат в себе целое число гелионов, а потому их атомные веса (точнее, массовые числа) разнятся между собою на 4 или на кратное четырём; при этом, начиная от C до Ca, у элементов $Z^{\text{чёт}}$ (кроме аргона) преобладающим является самый лёгкий изотоп. Но разница между ядрами изотопа Ca^{40} и изотопа S^{32} (через один) равна двум гелионам, так же как между ядрами изотопа C^{12} и изотопа He^4 . В остальных случаях нарастание числа гелионов в составе ядер у наиболее распространённых изотопов элементов $Z^{\text{чёт}}$ идёт очень правильно, на один гелион от C^{12} к O^{16} и далее к Ne^{20} , Mg^{24} , Si^{28} и S^{32} . Характерно, что изотоп аргона Ar^{36} является преобладающим относительно изотопа Ar^{38} , но, повидимому, по причине того, что происходит K -захват у изотопа K^{40} , образовалось преобладающее количество изотопа Ar^{40} ; если бы этот дополнительный процесс не имел места, то преобладающим изотопом аргона, вероятно, был бы Ar^{36} .

Всё это приводит к выводу, что, как правило, разница в составе ядер преобладающих изотопов у смежных элементов $Z^{\text{нечёт}}$ и у смежных элементов $Z^{\text{чёт}}$ равна одному гелиону (или двум, если рассматривать элементы через один); это значит, что разность в атомных весах (точнее, массовых числах) в обоих случаях у смежных элементов равна в среднем четырём.

После кальция эта более простая закономерность уже не имеет места; картина сильно осложняется, так как разность в составе соответствующих ядер у смежных элементов $Z^{\text{нечёт}}$ (и, соответственно, $Z^{\text{чёт}}$) достигает более сложного гелиона, состоящего из двух протонов и четырёх нейтронов, а значит, разница в атомных весах (точнее, в массовых числах) достигает шести.

Именно эту общую закономерность для элементов, занимающих первые 20 мест в периодической системе, нащупал Менделеев в табл. I. Округляя значения атомных весов до целых чисел, он фактически, сам того, конечно, не подозревая, записывал в обоих столбцах таблички массовые числа наиболее распространённых, преобладающих изотопов соответствующих элементов, например $\text{Cl} = 35$ вместо обычного 35,5; $\text{Al} = 27$ вместо обычного 27,4; $\text{Be} = 9$ вместо обычного 9,4. Предвидение, что между $\text{O} = 16$ и $\text{Mg} = 24$ должен существовать элемент $\text{X} = 20$, т. е. такой, атомный вес которого больше, чем у O , на 4 и меньше, чем у Mg , тоже на 4, блестяще подтвердилось: таким элементом оказался неон, у которого преобладает изотоп Ne^{20} . Руководствуясь фактически этой, им нащупанной закономерностью, Менделеев предугадал не только аргон ($\text{X} = 36$), но и наиболее вероятный его атомный вес, в том случае, если бы отмеченная закономерность не осложнялась накладывающимся на неё процессом K -захвата у K^{40} ; но, разумеется, этой «аномалии» Менделеев уже никак не мог предвидеть хотя бы в самой предположительной форме; поэтому он отправлялся от нащупанной им закономерности в её чистом виде, а в таком случае для аргона важно учитывать наиболее распространённый изотоп после изотопа Ar^{40} , образовавшегося, повидимому, из K^{40} ; таким преобладающим изотопом аргона (после Ar^{40}) является как раз Ar^{36} .

Наконец, замечателен и тот факт, что Менделееву удалось нащупать ту границу, на которой кончается проявление рассматриваемой закономерности в её более простой форме, когда разности между смежными элементами $Z^{\text{нечёт}}$ (и соответственно $Z^{\text{чёт}}$) равны одному гелиону, т. е. четырём единицам атомного веса. Реально такой границей для элементов $Z^{\text{нечёт}}$ является калий, для элементов $Z^{\text{чёт}}$ — кальций. Именно этими элементами Менделеев заканчивает выведение разностей (равных четырём) в левом и правом столбцах табл. I; на калии он вообще обрывает левый столбец нечётно-атомных элементов (т. е. элементов $Z^{\text{нечёт}}$); в правом столбце он пытается продолжить список элементов: под $\text{Ca} = 40$ он подписывает $\text{Ti} = 50$ и ещё ниже $\text{Fe} = 56$; но здесь разность атомных весов достигает сразу значения 10, тогда как открывать здесь места в системе для недостающих элементов уже совершенно невозможно. Поэтому Менделеев обрывает фактически правый столбец на кальции, что полностью отвечает тому, как трактуется современная ядерная физика нащупанную Менделеевым закономерность в изменении массовых чисел и изотопов для первых 20 элементов периодической системы.

3. ДАЛЬНЕЙШАЯ СУДЬБА МЕНДЕЛЕЕВСКИХ ПРЕДВИДЕНИЙ

Итак, 80 с лишним лет назад Менделеев предсказал отдельные элементы будущей нулевой группы, некоторые их свойства и всю их группу, а также общую закономерность в изменении атомных весов (точнее, массовых чисел) у элементов чётной

и нечётной атомности для первых 20 элементов периодической системы.

Возникают вопросы: (1) почему эти свои предвидения Менделеев не довёл до такого же всестороннего их обоснования, как это он сделал в отношении экаалюминия, экабора, экакремния? Что помешало ему идти до конца по уже начатому, безусловно верному пути? (2) Почему позднее он не вернулся к своим первоначальным предположениям об элементах с атомными весами 2, 20 и 36, образующих особую группу между щелочными металлами и галоидами, когда открытие гелия и, особенно, аргона, казалось бы, поколебало всё здание периодического закона? (3) Почему, наконец, он ни разу нигде не упомянул о своих предвидениях после того, как аргон и его аналоги заняли в периодической системе как раз те места, которые он указал ещё в 1869 г. для недостающих элементов с такими именно атомными весами?

Постараемся ответить на эти вопросы.

Прежде всего напомним, что табл. I была составлена Менделеевым в момент открытия периодического закона, когда не были твёрдо установлены ни число групп в системе, ни различие между чётными и нечётными рядами в ней, ни даже места в ней многих химических элементов. Менделеев искал тогда путь дальнейшего уточнения первого, далеко ещё несовершенного варианта (опыта) своей системы. Один из таких путей намечен в табл. I; этот путь во главу угла выдвигал группы элементов с их подразделением на чётные и нечётные и с дополнительным созданием нулевой группы между галоидами и щелочными металлами. Но ни один представитель этой нулевой группы тогда ещё не был известен, она вся целиком была пуста; между тем все девять элементов будущей VIII группы (тоже чётной) были налицо и требовали ясного решения вопроса о их месте в периодической системе. Создание пустой нулевой группы после галоидов могло помешать тому, чтобы между VII и I группами сформировать новую, VIII группу, которая ещё отсутствовала в различных вариантах системы элементов, составленных Менделеевым в 1869 г.

Несомненно также, что в то время Менделееву должно было казаться парадоксальным допущение мысли о нулевой валентности; в самом деле, открытый им закон указывал на периодическую зависимость способности элементов к химическим соединениям от атомных весов, а тут надо было бы допустить элементы с полным отсутствием такой способности. Конечно, подобное сомнение не возникло бы в том случае, если хотя бы один химически инертный элемент был известен в то время и изучен экспериментально; но гелий был открыт лишь на Солнце и свойства его (кроме спектральных) не были известны; другие же инертные газы были открыты спустя 25—30 лет. Ясно, что Менделеев имел основания сомневаться в правильности вытекавшего допущения

о нулевой атомности, а поэтому и в вероятности существования элементов с атомными весами 2, 20 и 36.

Другой путь разработки периодической системы, который открывал в то время гораздо более широкие перспективы, состоял в том, что во главу угла выдвигались ряды элементов в короткой таблице элементов. Уже в феврале—марте 1869 г. Менделеев впервые начинает подразделять ряды в системе на чётные и нечётные, чередуя сдвигание элементов в сторону или чередуя различного рода значки (см. табл. II). Позднее, в 1870 г., Менделеев вводит нумерацию рядов и уже явно делит ряды на чётные и нечётные. Таким образом, признак чётности и нечётности Менделеев перенёс с групп на ряды элементов.

Выделение чётных рядов позволило Менделееву указать их отличительные особенности, в частности наличие в них переходных элементов (семейств железа, палладия и платины); из этих последних в 1870 г. образовалась у Менделеева новая, VIII группа, возникновение которой не давало уже возможности ставить вопрос о нулевой группе, поскольку переход от VII к I группе оказался образованным элементами VIII группы. В итоге эта последняя вытеснила зарождавшиеся было у Менделеева предположения о нулевой группе элементов.

Изменился также взгляд Менделеева на характеристику атомности элементов и на её зависимость от атомных весов. В марте 1869 г., когда была составлена табл. I, Менделеев писал: «Группа фтора представляет элементы, соединяющиеся преимущественно с одним атомом водорода, группа кислорода — с двумя, азота — с тремя и углерода — с четырьмя атомами водорода или хлора, так что и в этом отношении естественность распределения групп в определённом порядке не нарушается числами, выражающими их атомный вес, а, напротив того, как бы предугадывается. В первом же сопоставлении мы имеем 7 столбцов..., из которых Li и F одноатомны и представляют наибольшее удаление по электрохимическому порядку, Be и O, следующие за ними, двуатомные, за ними следуют B и N — трёхатомные, а в середине помещается четырёхатомный C. Глядя на удаление Na и Cl, Ag и J и т. п., видим, что числовое сличение элементов отвечает до некоторой степени и атомности и понятиям о родстве»³.

Отсюда и возник рассмотренный выше семичленный ряд значений атомности:

1 2 3 4 3 2 1

В соответствии с этим в то время можно было бы допустить, что ряд может быть восьмичленным и заканчиваться нулём. Но здесь ещё смешивались у Менделеева два рода атомности (валентности) — по водороду и по кислороду. Спустя полгода, осенью 1869 г. он расчленил оба рода атомности и показал, что в высших

кислородных соединениях, дающих соли (т. е. в высших солеобразующих окислах), атомность элемента возрастает от 1 у элементов I группы до 7 у элементов VII группы, так что значение атомности оказывается равным номеру группы. Напротив, состав водородистых соединений у элементов IV—VII групп оказывается таким, что число атомов водорода не возрастает, а уменьшается с увеличением номера группы. В итоге первоначально единый ряд атомности элементов (1 2 3 4 3 2 1) расчленился на два ряда:

для высших солеобразующих окислов: 1 2 3 4 5 6 7
 для водородистых соединений: — — — 4 3 2 1

Именно такой более уточнённый взгляд на атомность исключал возможность допустить, что после VII группы мог бы стоять элемент с нулевой атомностью. Напротив, следовало допустить, что атомность такого элемента в высшем солеобразующем окисле будет равна 8 (в порядке возрастания цифр в верхнем ряду), а его атомность по водороду будет равна 0, т. е. что водородистых соединений он давать не будет. При этом Менделеев уже обратил внимание, что сумма обоих значений атомности (по O и по H) оказывается равной 8, поэтому при окисле состава RO^4 для водородистого соединения следует принять RH^0 .

В итоге к осени 1870 г. у Менделеева сложились следующие два ряда, показывающие максимальную атомность элементов по O и по H:

	1	2	3	4	5	6	7	8
	—	—	—	4	3	2	1	0
сумма:								
				8	8	8	8	8

При таком положении вещей нулевой атомностью оказывалась неспособность элементов VIII группы давать водородистые соединения. Ничего другого представление о нулевой атомности уже не могло содержать, и отпадала какая-либо возможность развить дальше те предвидения, которые были сделаны Менделеевым в феврале — марте 1869 г. и которые были отражены в табл. I. Самый путь, намечившийся было в этой табличке, вероятно, должен был к концу 1870 г. казаться самому Менделееву ложным, ибо этот путь исходил из учёта таких признаков, которые спустя полтора года или отпали вовсе или же были уточнены, пересмотрены, расчленены.

В связи с этим приведём одно место из менделеевской статьи, написанной в ноябре 1870 г.: «Точно так же может быть невозможны элементы с низшим атомным весом — от 1 до 7, т. е. заключающиеся между водородом и литием, и элементы из VIII группы с атомным весом около 20, т. е. помещающиеся между фтором и натрием, как элементы группы железа помещаются между марганцем и медью»⁴. Здесь Менделеев сомневается в

существовании элементов, которые в табл. I обозначены через $H^2 = 2$ и $X = 20$, причём на этот раз он говорит о них как о гипотетических членах VIII группы.

Как раз в это же самое время Менделеев начинает вести упомянутый выше дневник, на стр. 9 которого он заносит своеобразную таблицу элементов, составленную следующим образом: из атомного веса каждого элемента вычитается атомный вес типического элемента той же группы и разность делится на номер периода. Например, для калия получается $\frac{K - Li}{1} = 32$.

Но ряд водорода и первые два малых периода в системе не имеют своих представителей в VIII группе, первые члены которой появляются лишь в первом большом периоде (в ряду калия). Поэтому под номером группы VIII Менделеев записал: «неизве[стно], что выч[есть]». Однако ниже он производит следующий расчёт для платины:

$\frac{Pt - 21}{4} = 35$. Здесь в качестве типического элемента VIII группы введён неизвестный элемент, стоящий между $F = 19$ и $Na = 23$, а потому обладающий средним атомным весом $X = 21$. Это всё тот же будущий неон, но включённый уже не в особую, нулевую группу, а в только что сформированную VIII группу.

Очень интересно отметить следующее: раньше Менделеев пришёл к мысли о существовании элемента $X = 20$ (между F и Na), рассматривая разности атомных весов между чётно-атомными и между нечётно-атомными элементами, расположенными в горизонтальные ряды; из атомного веса более тяжёлого элемента вычитался атомный вес более лёгкого элемента, расположенного от первого влево по ряду (через один). Теперь же Менделеев изучает разности атомных весов между членами одной и той же группы, т. е. элементами, расположенными в системе по вертикали, один под другим. В этом случае он приходит к тому же выводу, как и в табл. I, что в ряду лития должен существовать элемент как раз на том же месте (между F и Na) и с таким же примерно атомным весом ($X = 21$). Значит, число 20 или 21 возникало у Менделеева в точке пересечения обоих направлений — горизонтального и вертикального, в которых он исследовал разности атомных весов у элементов, расположенных в системе по рядам и группам. Выводы, что между F и Na должен существовать элемент с атомным весом 20—21, вытекали у Менделеева совершенно независимо из рассмотрения периодической системы в двух разных разрезах (горизонтальном и вертикальном), и это должно было с особенной убедительностью говорить в пользу предположения об элементе $X = 20$. Однако, судя по имеющимся пока данным, Менделеев, повидимому, больше не возвращался к своему предсказанию элементов будущей нулевой группы. Листок с табл. I, очевидно, попал у Менделеева в число черновых или уже исполь-

зованных записей и затерялся среди них. То же касается и дневника, в котором Менделеев, начиная с 14 декабря 1871 г., стал записывать свои исследования упругости разреженных газов. Как известно, сам Менделеев считал открытие инертных газов неожиданностью. Это можно было бы объяснить так: к моменту открытия аргона Менделееву было уже 60 лет; к этому времени он, вероятно, совершенно забыл о своих первоначальных предвидениях элементов с атомными весами 2, 20 и 36, которые должны были бы занять места между галоидами и щелочными металлами и образовать особую группу элементов.

4. МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ОСНОВА ПРЕДВИДЕНИЙ МЕНДЕЛЕЕВА

В 1887 г., за семь лет до открытия аргона, Менделеев говорил: «До периодического закона простые тела представляли лишь отрывочные, случайные явления природы; не было поводов ждать каких-либо новых, а вновь находимые в своих свойствах были полной неожиданной новинкой. Периодическая законность первая дала возможность видеть неоткрытые ещё элементы в такой дали, до которой невооружённое этою законностию химическое зрение до тех пор не достигало, и при этом новые элементы, ранее их открытия, рисовались с целой массою свойств»⁵.

Подчёркнутые слова, взятые эпиграфом к нашей статье, в полной мере могут быть отнесены к предвидению Менделеевым будущих элементов нулевой группы и некоторых их весьма существенных свойств.

Какова же была методологическая основа этого замечательного предвидения? Из приведённого только что высказывания следует, что непосредственным руководящим началом служил Менделееву открытый им периодический закон. Но в свою очередь сам этот закон опирался на более широкую методологическую основу, каковой фактически служил прежде всего закон превращения количественных изменений в качественные в его применении к химическим элементам. И. В. Сталин пишет: «Менделеевская „периодическая система элементов“ ясно показывает, какое большое значение в истории природы имеет возникновение качественных изменений из изменений количественных»⁶. Об этом же писал и Энгельс⁷.

Превращение количественных изменений (атомного веса) в качественные (химическую индивидуальность элемента) происходит таким образом, что имеет место определённый ход в нарастании атомных весов, выражающийся в определённых их разностях при переходе от одного элемента к другому, причём сами эти разности по своему значению меняются с возрастанием атомного веса у элементов. Рассмотрим ряд, из которого исходил Менделеев

при составлении табл. I:

	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
	16	19	23	24	27	28	31	32	35	39	40	—	48	51	52	55	56	59
разности в атом- ных весах:	3	4	1	3	1	3	1	3	4	1	8		3	1	3	1	3	

Ход разностей в атомных весах здесь вполне ясен: от О до Со величина этих разностей равна 1, 3 или 4, но не более 4, причём по преимуществу имеет место чередование 1 и 3. Каждый раз атомный вес изменяется сначала на 1, а затем на 3, потом опять на 1 и т. д., что обуславливает переход к качественно новому элементу в определённой (периодически повторяющейся) последовательности. Только в одном из 16 случаев имеет место резкое отклонение: разность между $\text{Ca} = 40$ и $\text{Ti} = 48$ сразу достигает 8, причём скачок совершается от двухвалентного элемента (Ca) сразу к четырёхвалентному (Ti), минуя нечётно-атомный (трёхвалентный) элемент. Очевидно, здесь нарушается общий ход нарастания атомных весов и их превращений в качественные различия элементов, характерный для данного участка периодической системы. Для того чтобы это нарушение устранить, требовалось последовательно применить положение о переходе количественных изменений в качественные, допустив, что между Ca и Ti должен стоять какой-то ещё неизвестный трёхатомный элемент с атомным весом около 44; в таком случае аномальный подскок до 8 в разностях между атомными весами был бы устранён, и общий ход их не был бы нарушен. Следовательно, самая мысль о возможности предсказания новых, ещё неизвестных элементов и описания их свойств у Менделеева фактически опиралась на закон перехода количественных изменений в качественные. Но Менделеев не отдавал себе ясного отчёта в том, каким именно методом он пользуется на деле, какой именно закон он применяет фактически в своих предсказаниях.

Названный закон диалектики Менделеев фактически применил и в предсказании элементов будущей нулевой группы и их свойств. Это ясно видно в столбцах чётно- и нечётно-атомных элементов табл. I. В самом деле, Менделеев устанавливает в качестве закономерности для данного участка периодической системы такой ход в количественных изменениях (т. е. в разностях атомных весов), когда возникновение нового качества, например нового нечётно-атомного элемента, происходит в результате прибавления четырёх единиц к атомному весу предыдущего тоже нечётно-атомного элемента. То же и для чётно-атомных элементов. Значит, положение о переходе количественных изменений в качественные здесь конкретизируется так, что для перехода в новое качество необходимо количественное изменение на 4 единицы атомного веса у ближайшего элемента с атомностью той же чётности или той же нечётности.

Когда обнаруживается наличие разности ровно вдвое большей, то, применяя бессознательно закон перехода количественных изменений в качественные, Менделеев приходит к выводу, что эта удвоенная разность ($4 \cdot 2 = 8$) свидетельствует о существовании недостающих в этом месте элементов с промежуточными значениями атомных весов: $X = 20$ и $X = 36$; такие значения позволяют устранить кажущиеся нарушения общего хода количественных изменений, т. е. хода разностей атомных весов. То же относится и к предположению о недостающем элементе $H^2 = 2$. Здесь напрашивалось допущение неизвестного элемента с атомным весом 4, что позволило бы распространить замеченную правильность и на первые члены столбца чётно-атомных элементов. Однако, полагая, что в области легчайших (типических) элементов должны иметь место специфические отклонения от средних норм, Менделеев ввёл здесь не $X = 4$, а $H^2 = 2$.

Далее Менделеев рассматривал ряд значений атомности, изменяющихся в пределах одного ряда от 1 до 4 и затем от 4 до 1, как периодическую функцию от атомных весов с *максимумом* в середине ряда у C, Si, Ti и с *минимумом* в конце и начале каждого ряда. Следовательно, здесь также выражен тот факт, что количественные изменения атомного веса переходят в качественные изменения химизма элемента, а эти последние в свою очередь выражаются в новых количественных показателях атомности элемента: она каждый раз меняется на 1 (возрастая или уменьшаясь), тем самым меняя свой характер, т. е. переходя из чётной в нечётную и из нечётной в чётную. Установление Менделеевым последовательного убывания атомности на единицу во второй половине ряда неизбежно должно было привести к выводу, что после H, F и Cl, атомность коих равна единице, дальнейшее уменьшение на 1 должно дать нуль. К этому же выводу должно было привести и рассмотрение процесса возрастания атомностей на 1 в первой половине ряда; спрашивалось: какое значение атомности у недостающего элемента должно было быть, чтобы прибавление к ней единицы давало значение атомности у Li, Na и K, равное единице? Очевидно, оно должно было бы равняться нулю. Таким образом, последовательное применение закона перехода количественных изменений в качественные приводило к выводу, что недостающие элементы должны обладать нулевой атомностью и, значит, составлять нулевую группу элементов в системе; каждый из них должен был бы представлять минимум значения атомности, которым кончается ветвь убывающих атомностей предыдущего ряда и начинается ветвь возрастающих атомностей последующего ряда.

Рассмотренные предвидения Менделеева показывают, каким действительно мощным познавательным инструментом является его периодический закон, в котором конкретизируется закон перехода количественных изменений в качественные.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. См. Д. И. Менделеев, Избр. соч., т. II, стр. 146.
 2. См. И. П. Селинов, Периодическая система элементов Д. И. Менделеева и некоторые вопросы атомной физики, УФН, т. 44, вып. 4, 1951, стр. 518—520.
 3. Д. И. Менделеев, Избр. соч., т. II, стр. 9—10.
 4. Там же, стр. 161.
 5. Д. И. Менделеев, Два Лондонских чтения, 2-е изд., 1895, стр. 54 (Подчёркнуто нами. — Б. К.)
 6. И. Сталин, Соч., т. I, стр. 301.
 7. Ф. Энгельс, Диалектика природы, 1950, стр. 42—43.
-