

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Л.Ю. Аликберова, профессор

кафедра Неорганической химии им. А.Н. Реформатского

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: alikberovalyu@mail.ru

Классификация химических элементов основана на их свойствах и свойствах их соединений. Химические свойства очень сложны и многообразны, поэтому все попытки классифицировать элементы, исходя только из химических свойств образуемых ими веществ, оказывались неудачными. Но привлечение характеристики, лежащей вне области химии – относительного атомного веса элементов – стало первым шагом в создании стройной системы химических элементов.

The earlier attempts chemical of elements' classifications were usually based on their properties. Since chemical properties are very complex and diverse, so that classifications were unsuccessful. The first step to creation Mendeleev's periodic system for chemical elements became using of related atomic weights.

Ключевые слова: атом, атомный вес, химический элемент, периодическая система, периодическая таблица.

Key words: atom, atomic weight, chemical element, periodic system, periodic table.

Доменделеевская систематизация элементов

Понятие атомного веса ввел на рубеже XVIII и XIX веков Дж. Дальтон. К этому времени были известны десятки химических элементов. Однако химикам не удавалось продвинуться в их классификации дальше, чем разделение элементов на металлы и неметаллы, причем признаками этих классов элементов служили скорее физические свойства образованных ими простых веществ, чем химические.

И все же для некоторых элементов наблюдалось явное сходство химических свойств. Похожими друг на друга были соединения натрия и калия (тогда еще не полученные в чистом виде), хлора и фтора.

За первую половину XIX века химики открыли 25 новых химических элементов. В течение короткого времени были выделены платиновые металлы, получены в чистом виде щелочные и щелочноземельные металлы. К середине XIX века число известных элементов приблизилось к шестидесяти.

Многие химики пытались найти связь между химическими свойствами и атомным весом^[1] давно известных и вновь открытых элементов; они пытались установить простые (целочисленные) соотношения между атомными весами элементов.

Первую успешную попытку систематизации элементов с учетом их атомной

массы предпринял немецкий химик И.-В. Дёберейнер^[2]. Рассматривая свойства щелочноземельных элементов (кальция, стронция и бария), он обнаружил, что атомная масса среднего из трех химических элементов, близких по физическим и химическим свойствам, примерно равна полусумме атомных масс двух крайних элементов. В такой же зависимости находятся и некоторые физические свойства рассматриваемых элементов.

Затем Дёберейнер обнаружил еще три ряда сходных по свойствам элементов: литий – натрий – калий; сера – селен – теллур и хлор – бром – йод. В 1829 году Дёберейнер назвал такие группы элементов триадами, а открытую закономерность изменения свойств – правилом триад. Атомная масса брома, только что открытого элемента из последней триады, не была еще определена. Дёберейнер предсказал ее значение, используя правило триад: если у хлора и йода атомные массы равны, соответственно, 35.5 и 127, то у брома она должна быть равной $(35.5 + 127)/2 = 81.2$. Это значение оказалось близким к найденному позднее экспериментально (80). Однако желание во что бы то ни стало выявить триады химических элементов стало своего рода «ограничителем» в работах Дёберейнера. Ведь в то время уже были изучены свойства четырех сходных между собой элементов P, As, Sb и Bi...

[1] По современным понятиям – атомной массой.

[2] Иоганн-Вольфганг ДЁБЕРЕЙНЕР (1780–1849) – немецкий химик. Исследования посвящены химии платиновых металлов, классификации химических элементов («правило триад»), химии катализа («огниво Дёберейнера» для поджигания водорода в присутствии мелкокораздробленной платины).

В 1849 году был опубликован учебник «Основания чистой химии», написанный российским химиком Г.И. Гессом^[3], где автор также уделил внимание классификации химических элементов. Он рассмотрел четыре группы известных тогда элементов-неметаллов, имевших большое сходство в химических свойствах: углерод – бор – кремний; азот – фосфор – мышьяк; сера – селен – теллур и хлор – бром – иод.

Гесс писал: «Эта классификация еще очень далека от того, чтобы быть естественной, но она все-таки соединяет элементы в группы весьма сходные, и с распространением наших сведений она может усовершенствоваться». Считается, что именно Гесс впервые ввел в употребление термин «группа элементов». Он в основном предугадал состав большинства групп неметаллов, которые впоследствии были дополнены и вошли в периодическую систему Д.И. Менделеева.

Однако еще в 1843 году немецкий химик Л. Гмелин^[4], пытаясь систематизировать элементы, пришел к выводу, что характер их классификации по свойствам гораздо сложнее, чем предложенное Дёберейнером разделение на триады. Он опубликовал таблицу химически сходных элементов, расставленных по группам в порядке возрастания «соединительных масс» (эквивалентов) и разбитых на триады, тетрады и пентады (состоящие из трёх, четырех и пяти элементов, соответственно). Вне этих сообществ элементов, вверху таблицы, Гмелин поместил три «базисных» элемента – кислород, азот и водород. Под ними были расставлены триады, а также тетрады и пентады, причём под кислородом расположены элементы-«металлоиды»^[5] (в современной терминологии – неметаллы); соответствующие свойства элементов плавно менялись сверху вниз.

Идеи Гмелина позднее получили развитие в работах английского химика Дж. Глэдстона и американского ученого Дж.П. Кука, которые дополнили триады за счет вновь открытых элементов.

Важным этапом систематизации элементов стали «дифференциальные системы»,

направленные на выявление общих закономерностей в изменении атомного веса элементов. В 1850 году немецкий врач М. фон Петтенкофер^[6] попытался найти у элементов соотношения, подобные тем, что обнаруживаются в гомологических рядах, т.е. в рядах соединений, отличающихся друг от друга группой CH_2 . Он указал, что атомные веса некоторых элементов отличаются друг от друга на величину, кратную восьми, в связи с чем Петтенкофер предположил, что элементы, возможно, являются сложными образованиями неких субэлементарных частиц.

Затем появились соображения о существовании у химических элементов соотношений, подобных тем, что обнаруживаются в гомологических рядах органических соединений; их высказали французский химик-органик Ж.Б. Дюма^[7] и немецкий учёный Адольф Штреккер^[8].

В 1857 году английский химик Уильям Одлинг^[9] предпринял первую из своих многочисленных попыток (1857, 1861, 1864, 1865, 1868 гг.) систематизировать химические элементы, основываясь на их атомном весе и атомности (валентности). В таблицу вошли 49 элементов, которые были разбиты на 13 групп по их химическому сходству. В 1864 году (статья «О пропорциональных числах элементов») он предложил один из наиболее удачных для своего времени вариантов таблицы химических элементов, не сопровождавшийся, однако, никакими комментариями.

Но, в отличие от Менделеева, Одлинг не решился усомниться в известных к тому времени (и определенных порой ошибочно) значениях атомных масс, а свою таблицу он вовсе не рассматривал как систему элементов, он только лишь распределил их по сериям по формальным признакам.

В 1865 году американский химик Дж. Ньюлендс^[10] предложил «закон октав». На основе этого закона он составил таблицу, в которой близкие по свойствам элементы (каждый из которых впервые получил порядковый номер), как и близкие по звуку ноты в музыкальной октаве, повторялись через семь номеров.

^[3]Герман Иванович ГЕСС (1802–1850) – российский химик и технолог, основоположник термохимии. Открыл (1840 г.) основной закон термохимии – закон постоянства количества тепла, по которому тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ, а не от количества стадий процесса (закон Гесса).

^[4]Леопольд ГМЕЛИН (1788–853) – немецкий химик, известен, прежде всего, как автор многократно переизданного справочника по химии.

^[5]По терминологии Берцелиуса.

^[6]Макс фон ПЕТТЕНКОФЕР (1818–1901) – немецкий врач и естествоиспытатель.

^[7]Жан Батист Андре ДЮМА (1800–1884) – выдающийся французский химик-органик.

^[8]Адольф Фридрих Людвиг ШТРЕККЕР (1822–1871) – немецкий химик-органик.

^[9]Уильям ОДЛИНГ (1829–1921) – английский химик-теоретик, занимался классификацией химических элементов.

^[10]Джон Александер Рейна НЬЮЛЕНДС (1837–1898) – американский химик. Один из предшественников Д. И. Менделеева в попытках создания классификации элементов, предложил «закон октав». Впервые предложил термин «порядковый номер» элемента.

Таблица Одлинга (1864 г.)

Триплетные группы				
H 1			Mo 96	W 184
				Au 196.5
			Pd 106.5	Pt 197
Li 7	Na 23	-	Ag 108	
G* 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	Hg 200
B 11	Al 27.5	-	-	Tl 203
C 12	Si 28	-	Sn 118	Pb 207
N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210
O 16	S 32	Se 79.5	Te 129	
F 19	Cl 35	Br 80	J 127	
	K 39	Rb 85	Cs 133	
	Ca 40	Sr 87.5	Ba 137	
	Ti 40	Zr 89.5	-	Th 231
	Cr 52.5		V 138	
	Mn 55 и др. (Fe, Ni, Co, Cu)			

*G (глициний) – символ и старое название элемента бериллия

В таблице Ньюлендса сходные элементы располагались в горизонтальных рядах; однако, в одном и том же ряду часто оказывались и элементы, совершенно непохожие. Кроме того, в некоторых ячейках Ньюлендс вынужден был разместить по два элемента; наконец, таблица Ньюлендса не содержит свободных мест.

Вследствие присущих системе Ньюлендса недостатков современники отнеслись к закону октав чрезвычайно скептически. Доклад Ньюлендса на заседании Лондонского химического общества был встречен равнодушно. Один из профессоров спросил докладчика, не пробовал ли он расположить элементы в

таблице в алфавитном порядке и не заметил ли он при таком расположении каких-либо закономерностей. Журнал общества отверг статью Ньюлендса, в которой он излагал содержание своего доклада. Тем не менее, в 1887 году руководители Лондонского химического общества присудили Ньюлендсу медаль имени Дэви «за открытие периодического закона» – спустя пять лет после того, как этой же медалью с аналогичной формулировкой был награжден Д.И. Менделеев.

За два года до этого был сделан еще один важный шаг к созданию Периодической системы химических элементов – спираль Шанкуртуа^[1].

Таблица Ньюлендса (1864 г.)

H	№ 1	F	№ 8	Cl	№ 15	Co	№ 22	Br	№ 29	Pd	№ 36	I	№ 43	Pt Ir	№ 50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Tl	51
G	3	Mg	10	Ca	17	Zn	24	Sr	31	Cd	38	Ba	45	Pb	52
Bo*	4	Al	11	Cr	18	Y	25	Ce	32	U	39	Ta	46	Th	53
C	5	Si	12	Ti	19	In	26	Zr	33	Sn	40	W	47	Hg	54
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di**	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Rh	35	Te	42	Au	49	Os	56

*Bo (бор) – первоначальный символ элемента бора

**Di (дидим) – символ и название «элемента» дидима (смесь неодима и празеодима)

[1] Александр-Эмиль БЕГИЕ ДЕ ШАНКУРТУА (1819–1886) – французский геохимик, профессор Парижской высшей горной школы.

Она стала первой попыткой упорядочить в виде таблицы все известное к тому времени множество химических элементов. Пытаясь, как и другие химики, найти основу для их классификации, французский ученый А. Бегие де Шанкуртуа высказал предположение, что «свойства элементов являются функцией чисел». В 1862 году он предложил для систематизации химических элементов оригинальную пространственную схему спирального расположения элементов в зависимости от их атомных масс. Шанкуртуа расположил значения атомных масс элементов (в определенном масштабе) вдоль линии на поверхности цилиндра, наклоненной под углом 45° к основанию. Сама же поверхность цилиндра

была разделена на 16 частей, поскольку 16 – атомная масса кислорода.

В спирали Шанкуртуа элементы-аналоги находятся на одной вертикальной линии – образующей цилиндра, на который наворачивается эта спираль. При развертке поверхность цилиндра превращается в плоскость, а винтовая линия преобразуется в параллельные отрезки прямых, причем первый отрезок включает элементы от водорода до кислорода (с атомными массами 1-16), второй – элементы с атомными массами 16-32, третий – 32-48 и т.д. Следовательно, через 16 единиц атомной массы появляются близкие по химическим свойствам элементы, а это уже своего рода «предчувствие» периодического закона.

Природа элементов как функция их атомного веса (Л. Мейер, 1870 г.)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B = 11.0	Al = 27.3				?In = 113.4		Tl = 202.7
	C = 11.97	Si = 28	Ti = 48		Zr = 89.7	Sn = 117.8		Pb = 202.7
	N = 14.01	P = 30.9	V = 51.2	As = 74.9	Nb = 93.7	Sb = 122.1	Ta = 182.2	Bi = 207.5
	O = 15.96	S = 31.98	Cr = 52.4	Se = 78	Mo = 95.6	Te = 128?		W = 183.5
	F = 19.1	Cl = 35.8	Mn = 54.8 Fe = 55.9 Co = Ni = 58.6	Br = 79.75	Ru = 103.5 Rh = 104.1 Pd = 106.2	I = 126.5	Os = 198.6 Ir = 196.7 Pt = 196.7	
Li = 7.01	Na = 22.99	K = 39.04	Cu = 63.3	Rb = 85.2	Ag = 107.86	Cs = 132.7	Au = 196.2	
?Be = 9.3	Mg = 23.9	Ca = 39.9	Zn = 64.9	Sr = 87.0	Cd = 111.6	Ba = 136.7	Hg = 199.8	

Однако это не более чем «предчувствие», поскольку в «теллурическом винте» Шанкуртуа оказалась немалая доля произвола. Так, между селеном и теллуром французский геохимик поместил титан, марганец оказался аналогом лития, натрия и калия, а железо – кальция. Разумеется, здесь и речи не могло быть о предсказании новых элементов или коррекции атомных масс. Спираль Шанкуртуа не могла претендовать на статус универсальной классификации химических элементов и не привлекла внимания

современников.

В 1864 году немецкий химик Ю.Л. Мейер^[12] опубликовал таблицу, в которой 42 химических элемента (из 63 известных к тому времени) были расположены в порядке увеличения их атомных весов (атомных масс), в шесть столбцов согласно их валентностям. Мейер намеренно ограничил число элементов в таблице, чтобы подчеркнуть закономерное (аналогичное триадам Дёберейнера) изменение атомной массы в рядах подобных элементов.

[12] Лотар-Юлиус МЕЙЕР (1830–1895) – немецкий химик. Работы относятся к неорганической, органической и физической химии. Автор книги «Современные теории химии и их значение для химической статики», в которой предпринял попытку систематизации химических элементов.

В 1870 году, после публикации ряда статей Д.И. Менделеева (в частности, «Соотношение свойств с атомным весом элементов», 1869 г.) появился усовершенствованный вариант таблицы элементов Мейера. Именно эта таблица послужила в дальнейшем основанием для попыток оспорить приоритет Менделеева в открытии Периодического закона.

Предложенная Мейером таблица «Природа элементов как функция их атомного веса» состояла из девяти вертикальных столбцов, сходные элементы располагались в горизонтальных рядах. Очень важным обстоятельством было то, что расположение элементов определяло их валентность.

Неслучайное открытие Менделеева

К открытию Периодического закона Д.И. Менделеев^[13] шел в течение нескольких лет. В 1867 году Менделеев стал заведовать кафедрой общей и неорганической химии физико-математического факультета Петербургского университета. Преподавательская деятельность потребовала создания нового учебника для студентов, поскольку существующие пособия устарели и не отражали всего объема сведений, накопленных в химической науке за последние десятилетия.

Работая над учебником «Основы химии», Менделеев столкнулся с трудностями систематизации фактического материала. К середине февраля 1869 года, обдумывая структуру учебника, он постепенно пришел к выводу, что между свойствами и атомным весом (атомной массой) элементов существует определенная взаимосвязь, что свойства простых веществ (а это есть форма существования химических элементов в свободном состоянии) и атомные массы элементов связывает некая закономерность.

Менделеев многого не знал о попытках его предшественников расположить химические элементы по возрастанию их атомных масс и о возникающих при этом казусах. Например, одна из таблиц Одлинга стала известна Менделееву только после его собственного сообщения об открытии системы элементов. Однако работы ученых, которые занимались сравнением атомных масс элементов, в частности Дюма, подтолкнули Менделеева к выводу о существовании некоторого общего

простого соотношения между атомными массами сходных элементов.

Решающий этап его раздумий наступил 1 марта 1869 года (14 февраля по старому стилю). Днем раньше Менделеев написал прошение об отпуске на десять дней для обследования артельных сыроварен в Тверской губернии: он получил письмо с рекомендациями по изучению производства сыра от одного из руководителей Вольного экономического общества.

За завтраком Менделееву пришла идея, которая оказалась исключительно плодотворной: сопоставить близкие атомные массы различных химических элементов и их химические свойства. Недолго думая, на обратной стороне письма он записал символы *хлора* Cl и *калия* K с довольно близкими атомными массами, равными соответственно 35.5 и 39 (разница всего в 3.5 единицы). На том же письме Менделеев набросал символы других элементов, отыскивая среди них подобные «парадоксальные» пары: фтор F и натрий Na, бром Br и рубидий Rb, иод I и цезий Cs, для которых различие масс возрастает с 4.0 до 5.0, а потом и до 6.0. Менделеев тогда не мог знать, что «неопределенная зона» между явными неметаллами и металлами содержит элементы – благородные газы, открытие которых в дальнейшем существенно видоизменит Периодическую систему.

После завтрака Менделеев закрылся в своем кабинете, достал из конторки пачку визитных карточек и стал на их обратной стороне писать символы элементов и их главные химические свойства. Менделеев перекалывал карточки из одного горизонтального ряда в другой, руководствуясь значениями атомной массы и свойствами простых веществ, образованных атомами одного и того же элемента. В который раз на помощь ему пришло доскональное знание неорганической химии.

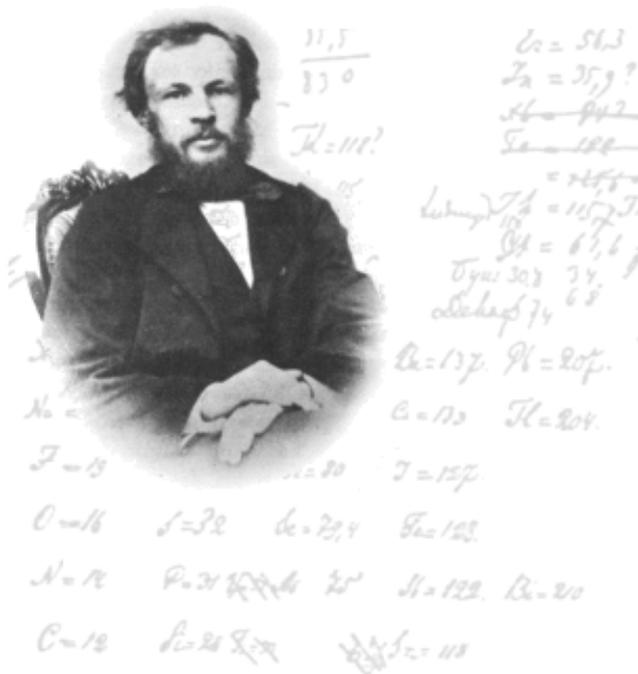
Постепенно начал вырисовываться облик будущей системы химических элементов. Так, вначале он положил карточку с элементом бериллием Be (атомная масса 14) рядом с карточкой элемента алюминия Al (атомная масса 27.4), по тогдашней традиции приняв бериллий за аналог алюминия. Однако затем, сопоставив химические свойства, он поместил бериллий над магнием Mg.

^[13] Дмитрий Иванович МЕНДЕЛЕЕВ (1834–1907) – великий русский ученый-энциклопедист, химик, физик, технолог, геолог и метеоролог. Менделеев создал современную гидратную теорию растворов, уравнение состояния идеального газа, разработал технологию получения бездымного пороха, открыл Периодический закон и предложил Периодическую систему химических элементов, написал лучший для своего времени учебник химии.

Усомнившись в общепринятом тогда значении атомной массы бериллия, он изменил ее на 9.4, а формулу оксида бериллия переделал из Be_2O_3 в BeO (как у оксида магния MgO). Кстати, «исправленное» значение атомной массы бериллия подтвердилось только через десять лет. Так же смело действовал он и в других случаях.

Постепенно Дмитрий Иванович пришел к окончательному выводу, что элементы, расположенные по возрастанию их атомных

масс, выказывают явную периодичность физических и химических свойств. В течение всего дня Менделеев работал над системой элементов, а вечером 1 марта 1869 года он набело переписал составленную им таблицу и под названием «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве» послал ее в типографию, сделав пометки для наборщиков и поставив дату «17 февраля^[14] 1869 года». Менделееву тогда было всего 35 лет.



Отпечатанные листки с таблицей элементов Менделеев разослал многим отечественным и зарубежным химикам и только после этого выехал из Петербурга для обследования сыроварен. До отъезда он еще успел передать Н.А. Меншуткину, химику-органику и будущему историку химии, рукопись статьи «Соотношение свойств с атомным весом элементов» – для публикации в Журнале русского химического общества и для сообщения на предстоящем заседании общества.

18 марта 1869 года Меншуткин, который был в то время делопроизводителем общества, сделал от имени Менделеева небольшой доклад о Периодическом законе.

Доклад сначала не привлек особого внимания химиков, и Президент русского химического общества, академик Н. Н. Зинин заявил, что Менделеев делает не то, чем следует заниматься настоящему исследователю. Правда, через два года, прочтя статью Дмитрия Ивановича «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств некоторых

элементов», Зинин изменил свое мнение и написал Менделееву: «Очень, очень хорошо, премного отличных сближений, даже весело читать, дай Бог Вам удачи в опытном подтверждении Ваших выводов. Искренне Вам преданный и глубоко Вас уважающий Н. Зинин».

Периодический закон химических элементов, представленный Д.И. Менделеевым Русскому химическому обществу, был изложен в нескольких основных положениях:

1. Элементы, расположенные по возрастанию их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств;

2. Сходные по свойствам элементы имеют или близкие атомные веса (Os, Ir, Pt), или последовательно и однообразно увеличивающиеся (K, Rb, Cs);

3. Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса отвечает их так называемой валентности;

4. Элементы с малыми атомными весами имеют наиболее резко выраженные свойства, поэтому они являются типическими элементами;

^[14] по старому стилю.

5. Величина атомного веса элемента может быть иногда исправлена, если знать аналоги данного элемента;

6. Следует ожидать открытия ещё многих неизвестных элементов, например, сходных с Al или Si, с паем (атомной массой) 65–75.

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ

		Ti = 50	Zr = 90	? = 180.	
		V = 51	Nb = 94	Ta = 182	
		Cr = 52	Mo = 96	W = 186.	
		Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4.	
		Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198	
		Ni = 58,7	Pd = 106,6	Os = 199.	
H = 1		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200	
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 78,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Д. Менделѣевъ

В том же 1869 году вышло и первое издание учебника «Основы химии», в котором была приведена периодическая таблица Менделеева.

Формулировка Периодического закона

Итак, первым шагом к появлению Периодического закона стала статья «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве», которая вышла в свет на русском и французском языках в 1869 году. В том же году была переведена на немецкий язык и статья Менделеева «Соотношение свойств с атомным весом элементов». В течение 1869–1870 гг. Дмитрий Иванович совершенствовал систему элементов, он ввел понятия «группа», «ряд», «период»; в конце концов, графический облик системы приобрел привычные для нас очертания. В результате появились две работы Менделеева, ставшие химической классикой: «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов» (1870 г.) и «Периодическая законность химических элементов» (1871 г.). Последняя была опубликована в немецком журнале «Liebig's Annalen» и содержала формулировку Периодического закона^[15].

«Свойства простых тел, а также формы и

свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости (или, выражаясь алгебраически, образуют периодическую функцию) от величины атомных весов элементов».

В конце 1870 г. Менделеев доложил Русскому химическому обществу статью «Естественная система элементов и применение её к указанию свойств неоткрытых элементов», в которой предсказал свойства неоткрытых ещё элементов – аналогов бора, алюминия и кремния (соответственно, экабор, экаалюминий и экасилиций).

Положив в основу своего закона сходство элементов и их соединений, Менделеев не стал слепо следовать принципу возрастания атомных масс. Он учитывал, что для некоторых элементов атомные массы могли быть определены недостаточно точно. Но даже в современной Периодической системе известны некоторые исключения в порядке возрастания масс атомов, что связано с особенностями изотопного состава элементов:

Cl(35.5)	Ar (39.9)	K (39.1)
Fe (58.8)	Co (58.9)	Ni (58.7)
Sb (121.8)	Te (127.6)	I (126.9)
Th(232.04)	Pa(231.04)	U(238.03)

Каждому элементу в Периодической системе Д.И. Менделеевым был присвоен **порядковый номер**, исходя из увеличения атомной массы.

С развитием теории строения атома был выявлен физический смысл порядкового номера. Голландский ученый А. Ван ден Брук в 1913 г. выдвинул гипотезу, что «каждому элементу должен соответствовать внутренний заряд, соответствующий его порядковому номеру». Вскоре эта гипотеза была подтверждена английским физиком Дж. Мозли на основе рентгеноспектральных исследований. В 1920 г. заряды ядер атомов меди, серебра и других элементов были подтверждены экспериментально.

Менделеев открыл Периодический закон, когда теория строения атома еще не была разработана. После того, как было установлено равенство порядкового номера элемента заряду ядра его атома, Периодический закон получил новую формулировку:

«Свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от порядкового номера (заряда ядра)».

^[15]Цитируется по изданию: Д.И. Менделеев, «Основы химии». – М. – Л., Гос. изд-во, 1928, т. 2, с. 56 (9 издание).

Заряд ядра атома определяет число электронов. Электроны определенным образом заселяют атомные орбитали, причем строение внешней электронной оболочки периодически повторяется, что выражается в периодическом изменении химических свойств элементов и их соединений.

Во всех работах Д.И. Менделеева, посвященных Периодическому закону, рассматриваются три взаимосвязанных понятия – периодический закон, периодическая система и периодическая таблица химических элементов. Периодическая таблица – один из способов графического представления периодической системы элементов. В принципе периодическая система может изображаться и как таблица, и в виде совокупности графиков, и в виде пространственных моделей, и даже в аналитической форме (в виде математических уравнений). Но даже табличная форма представления периодической системы насчитывает множество вариантов.

В связи с периодической таблицей химических элементов иногда поднимается вопрос о приоритете. В самом деле, в таблицах Одлинга 1864 г., Менделеева 1869 г. и Мейера 1870 г. нельзя не заметить некоторого сходства, и все они не лишены недостатков. Работа Мейера была сдана в печать в 1869 г.; после опубликования доклада Менделеева Мейер добавил в свою статью ссылку на Менделеева, где, в частности, особо указал, что предлагаемый им график «Кривая атомных объемов» прекрасно иллюстрирует предложенный русским химиком термин «периодичность». Поскольку Менделеев и Мейер независимо друг от друга предложили сходные варианты таблицы, можно считать, что бытующий в некоторых странах термин «таблица Менделеева–Мейера» не лишён оснований. Вместе с тем приоритет Менделеева в открытии Периодического закона не подлежит сомнению (да сам Мейер на него никогда и не претендовал).

Мейер, Шанкуртуа, Ньюлендс и Одлинг только систематизировали элементы, указывая на наличие закономерности в численных величинах атомных весов. Однако никто до Менделеева не решился счесть эти закономерности общим законом природы. Заслуга Менделеева состоит в том, что он не просто расположил элементы в определённом порядке, но и рискнул корректировать принятые атомные веса некоторых элементов, а также подробно описать свойства неоткрытых ещё элементов – прежде всего экабора, экаалюминия и экасилиция.

Сам Менделеев по этому поводу выска-

зался так: «Ни де Шанкуртуа, которому французы приписывают право на открытие периодического закона, ни Ньюлендс, которого выставляют англичане, ни Л. Мейер, которого цитировали иные как основателя периодического закона, не рисковали предугадывать свойства неоткрытых элементов, изменять принятые веса атомов и вообще считать периодический закон новым, строго поставленным законом природы, могущим охватывать ещё доселе необобщённые факты, как это сделано мною с самого начала».

Триумф Периодического закона

Формулировка Менделеевым Периодического закона и построение Периодической таблицы означали лишь начало развития учения о периодичности свойств элементов. Предсказания Менделеева вначале были встречены с известным скепсисом; лишь после того, как были открыты предсказанные элементы и обнаружено совпадение их реальных свойств с предсказанными, Периодический закон был признан в качестве одного из фундаментальных законов химии. Химический этап развития Периодического закона начался с открытия предсказанных элементов.

В 1875 г. французский химик П.Э. Лекок де Буабодран открыл в минерале вюртците – сульфиде цинка ZnS новый элемент, который был назван галлием (латинское название Франции – «Галлия»). Менделеев сразу же указал, что галлий представляет собой экаалюминий. Дальнейшие исследования полностью подтвердили это, причём оказалось, что Менделеев предсказал плотность галлия точнее, чем Лекок де Буабодран экспериментально определил её. Лекок Буабодран писал: «Я думаю, нет необходимости настаивать на огромном значении подтверждения теоретических выводов господина Менделеева».

В 1879 г. шведский химик Л.Ф. Нильсон опубликовал сообщение об открытии скандия. Свойства скандия в точности соответствовали свойствам менделеевского экабора. Нильсон писал: «Не остается никакого сомнения, что в скандии открыт экабор... Так подтверждаются нагляднейшим образом соображения русского химика, которые не только дали возможность предсказать существование скандия и галлия, но и предвидеть заранее их важнейшие свойства». Скандий получил название в честь родины Нильсона Скандинавии, а открыл он его в минерале гадолините, имеющем сложный состав $Be_2(Y,Sc)_2FeO_2(SiO_4)_2$.

В 1886 г. немецкий химик К.А. Винклер, профессор Горной академии во Фрайбурге, при анализе редкого минерала аргиродита

состава Ag_8GeS_6 обнаружил еще один элемент, предсказанный Менделеевым – германий. Исследование свойств нового элемента показало, что он полностью идентичен с экасилицием Менделеева.

Полное подтверждение предсказаний Менделеева означало торжество Периодического закона. С середины 1880-х годов учение о периодичности было окончательно признано в качестве одной из основ теоретической химии. Тем не менее, в учении о периодичности оставались и проблемы. В частности, надо было определить место в периодической таблице для двух семейств элементов – инертных газов и тринадцати редкоземельных элементов. Стоит напомнить, что открытие большого числа элементов во второй половине XIX века было в значительной мере обусловлено появлением спектрального анализа – метода исследования, который разработали немецкие учёные Г.Р. Кирхгоф и Р.В. Бунзен.

Предугадать существование группы благородных газов Менделеев не мог, и им поначалу не нашлось места в периодической системе. Неудивительно, что открытие аргона английскими учеными У. Рамзаем и Дж. Релеем в 1894 году сразу же вызвало бурные дискуссии и сомнения в Периодическом законе и Периодической системе элементов. Сам Менделеев вначале посчитал аргон аллотропной модификацией азота и только в 1900 году под давлением непреложных фактов согласился с присутствием в Периодической системе «нулевой» группы химических элементов, которую заняли и другие инертные (благородные) газы, открытые вслед за аргоном. Нулевая группа прекрасно вписалась в периодическую таблицу; инертные газы оказались элементами, переходными между галогенами и щелочными металлами. Теперь эта группа известна под номером VIIIА.

В 1900-1902 гг. Б. Браунер, известный своими работами по уточнению атомных масс химических элементов, предложил решение проблемы размещения в таблице редкоземельных элементов. По его мнению, РЗЭ должны составлять особую группу периодической системы: «Подобно тому, как в Солнечной системе целая группа астероидов занимает полосу на месте пути, по которому должна бы двигаться одна планета, так точно целая группа элементов редких земель могла бы занять в системе одно место, на котором в другом случае стоит один элемент... Таким

образом, все эти элементы, очень подобные один другому, стали бы на том месте в IV группе восьмого ряда, которое до сих пор занимал церий... Элементы редких земель создали бы особую интерпериодическую группу, аналогичную, до некоторой степени, восьмой группе, поместившись в середине остальных групп периодической системы...»

Шестой период таблицы, таким образом, должен быть длиннее, чем четвёртый и пятый, которые, в свою очередь, длиннее, чем второй и третий периоды. В коротком варианте периодической таблицы Браунер предложил поместить все РЗЭ в одну клетку. Впоследствии эти элементы были сгруппированы в семейство лантаноидов...

Структура Периодической системы элементов

Периодическая система химических элементов – естественная классификация химических элементов, являющаяся табличным выражением Периодического закона Д.И. Менделеева. Прообразом современной Периодической системы химических элементов послужила таблица, составленная Д.И. Менделеевым.

Число элементов в современной Периодической системе почти вдвое больше, чем было известно в 60-х годах XIX в. (на сегодняшний день – 113), однако ее структура со времен Менделеева почти не изменилась. Хотя за всю историю Периодической системы было опубликовано более 50 различных вариантов ее изображения, наиболее популярными являются предложенная Менделеевым короткопериодная и современная длиннопериодная формы. Иногда используют также лестничную форму периодической системы.

Главный принцип построения Периодической системы – выделение в ней периодов (горизонтальных рядов) и групп (вертикальных столбцов) элементов. Современная Периодическая система состоит из 7 периодов (седьмой период должен закончиться 118-м элементом). Короткопериодный вариант Периодической системы содержит 8 групп элементов, каждая из которых условно подразделяется на группу А (главную) и группу Б (побочную). В длиннопериодном варианте Периодической системы – 18 групп, имеющих те же обозначения, что и в короткопериодном^[16]. Элементы одной группы имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек атомов и проявляют определенное химическое сходство.

^[16]Наряду с традиционной менделеевской нумерацией групп (от I до VIII, А- и Б-группы), химики многих стран пользуются другой нумерацией групп элементов – от 1 до 18.

Номер группы в Периодической системе определяет число валентных электронов в атомах элементов. При этом в группах, обозначенных буквой А, содержатся элементы, в которых идет заселение *s*- и *p*-подуровней – *s*-элементы (IA- и IIA-группы) и *p*-элементы (IIIА–VIIIА-группы), а в группах, обозначенных буквой В, находятся элементы, в которых заселяются *d*-подуровни (*d*-элементы). Поскольку в каждом большом периоде должно находиться по 10 *d*-элементов (у которых заполняются пять *d*-орбиталей), то Периодическая система должна содержать 10 соответствующих групп. Однако традиционно используется нумерация групп лишь до восьми, поэтому число групп *d*-элементов расширяется за счет введения дополнительных цифр – это IВ–VIIВ, VIIIВ0, VIIIВ1 и VIIIВ2-группы. Для *f*-элементов номеров групп не предусмотрено. Обычно их условно помещают в ячейки Периодической системы, отвечающие лантану (лантаноиды) и актинию (актиноиды). Символы лантаноидов и актиноидов выносятся за пределы Периодической системы в виде отдельных рядов.

Номер периода в Периодической системе соответствует числу энергетических уровней атома данного элемента, заселяемых электронами.

Порядок формирования периодов связан с постепенным заселением энергетических подуровней электронами. Последовательность заселения, как известно, определяется принципом минимума энергии, принципом Паули и правилом Гунда. Периодическое изменение свойств элементов в периоде

объясняется последовательностью заполнения электронами уровней и подуровней в атомах при увеличении порядкового номера элемента и заряда ядра атома.

Каждому элементу в Периодической системе соответствуют вполне определенные координаты: номер периода и номер группы. По этим координатам можно не только найти элемент в таблице Д.И. Менделеева, но и построить его электронную конфигурацию, учитывая физический смысл значения чисел, соответствующих номерам периода и группы, а также наличие буквы в номере группы, определяющей принадлежность элемента к секциям *s*- и *p*-элементов или *d*-элементов.

Открытие Периодического закона ускорило развитие химии, поиск и открытие новых химических элементов. В XX веке получил развитие искусственный синтез новых химических элементов, в том числе сверхтяжелых. В настоящее время периодическая система включает 113 элементов, в том числе полученные искусственно элементы с атомными номерами 43, 61, 85, 87, 93–114. Несмотря на все усилия физиков, до сих пор открытым остается вопрос о верхней границе Периодической системы: существуют ли «острова стабильности» в море сверхтяжелых ядер. Между тем исследования в этой области могут дать ключ к пониманию фундаментальных законов строения вещества.

В 1905 году Д.И. Менделеев написал: «Повидимому, периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает...». Эти слова остаются справедливыми и в наше время.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Летопись жизни и деятельности Д.И. Менделеева. – Л. : Наука, 1984. – 531 с.
2. Менделеев, Д. И. Основы химии. Т. 2 / Д. И. Менделеев. – М. -Л. : Гос. изд-во. – 1928.
3. Фигуровский, Н. А. Систематизация химических элементов до открытия периодического закона Д.И. Менделеевым / Н. А. Фигуровский // Сто лет периодического закона химических элементов. – М., 1969. – С. 15–41.
4. Кедров, Б. М. Менделеевские формы системы элементов в годы открытия и разработки периодического закона (1869-1871) / Б. М. Кедров // Вопросы истории естествознания и техники. – 1969. – Вып. 4 (29). – С. 59–71.
5. Макареня, А. А. Вклад Лотара Мейера в разработку периодического закона Д.И. Менделеева / А. А. Макареня // Вопросы истории естествознания и техники. – 1969. – Вып. 4 (29). – С. 77–82.
6. Джуа, М. История химии / М. Джуа. – М. : Мир. – 1966. – 452 с.
7. Соловьев, Ю. И. История химии в России. Научные центры и основные направления исследований / Ю. И. Соловьев. – М. : Наука. – 1985. – 416 с.