

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 10

ОКТЯБРЬ — 1969 г.

ТОМ XXXVIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.9

СТО ЛЕТ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

*B. И. Спицин*

В начале марта 1869 г. профессор химии Петербургского университета Д. И. Менделеев разослал многим русским и иностранным ученым листок с изображением разработанной им системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве (рис. 1).

## ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ,

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

Tl = 50	Zr = 90	? = 180.
V = 51	Nb = 94	Ta = 182.
Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
Mn = 55	Rh = 104, <sup>4</sup>	Pt = 197, <sup>4</sup> .
Fe = 56	Ru = 104, <sup>4</sup>	Ir = 198.
Ni = Co = 59	Pl = 106, <sup>6</sup>	Os = 199.
H = 1	Cu = 63, <sup>4</sup>	Ag = 108
Be = 9, <sup>4</sup>	Mg = 24	Zn = 65, <sup>2</sup>
B = 11	Al = 27, <sup>4</sup>	? = 68
C = 12	Si = 28	? = 70
N = 14	P = 31	As = 75
O = 16	S = 32	Se = 79, <sup>4</sup>
F = 19	Cl = 35, <sup>5</sup>	Br = 80
Li = 7	Na = 23	K = 39
		Rb = 85, <sup>4</sup>
		Ca = 40
		Sr = 87, <sup>6</sup>
		? = 45
		Ce = 92
		?Er = 56
		?Yt = 60
		?In = 75, <sup>6</sup>
		Th = 118?
		Tl = 204
		Ba = 137
		Pb = 207

Д. Менделеевъ

Рис. 1. Первое изображение периодической системы элементов Д. И. Менделеева (1869)

На заседании Русского химического общества 18 марта 1869 г. был прочитан доклад Менделеева об этой работе, а в мае того же года его статья «Соотношение свойств с атомным весом элементов» вышла из печати в очередном выпуске Журнала Русского Химического Общества<sup>1</sup>. В ней содержалась первая формулировка периодического закона: «Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств». Через несколько лет Менделеев дал периодическому закону еще более точную формулировку: «Свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов».

Открытие периодического закона и связанной с ним естественной системы химических элементов было обязано работе Менделеева над «Основами химии» — его знаменитым учебным руководством по неорганической химии, которое он начал составлять в 1868 г. «Тут многое самостоятельного..., а главное — периодичность элементов, найденная именно при обработке «Основ химии», указывал впоследствии Менделеев<sup>2</sup>.

Как известно, попытки классификации элементов, составление их групп и таблиц, предпринимались и до Менделеева. Можно вспомнить триады Деберейнера (1829) — Ca, Sr, Ba; S, Se, Te и др., развившиеся в группы Петтенкофера (1850) — N, P, As, Sb; Mg, Ca, Sr, Ba и т. п., спираль Шанкурту (1862), таблицы Одлинга (1864) и Мейера (1864), октавы Ньюлендса (1866). Однако эти работы были посвящены или отдельным частным вопросам сходства групп элементов или поискам взаимоотношений между их атомными весами. Никто из указанных авторов не искал общих взаимосвязей между свойствами всех известных химических элементов, никто до Менделеева не формулировал периодического закона.

Следует отметить, что Менделеев, хотя и подчеркивал свое мнение о том, что «величина атомного веса определяет характер элемента», считал, однако, существенными для характеристики химических элементов не только их атомные веса. Не менее важное значение для определения положения элементов в периодической системе имели химические свойства образуемых ими соединений. В нескольких случаях Менделеев расположил элементы в своей таблице не в порядке возрастания их атомных весов. Так поступил он с кобальтом и никелем, теллуром и иодом.

Выдающееся научно-философское значение открытия Менделеева состояло прежде всего в установлении взаимной связи между всеми химическими элементами и их физическими и химическими свойствами. Группы и ряды **периодической системы стали надежной основой для выявления семейств родственных элементов.**

Первым практическим применением периодического закона было исправление величин валентности и атомных весов некоторых элементов, для которых в то время принимались неверные значения. Это относилось, в частности, к индию, церию и другим редкоземельным элементам, торию и урану. Индий считался двухвалентным элементом и по величине своего атомного веса \* (75,6) располагался между мышьяком и селеном, явно не подходя к ним по свойствам. Измерение теплоемкости металлического индия, а также подробное рассмотрение свойств соединений этого элемента, привели Менделеева к заключению, что индий в высшей степени окисления нужно считать трехвалентным. Тогда его атомный вес получал значения In=113, и индий нашел место в III группе

\* Здесь и далее указываются атомные веса того времени.

периодической системы между кадмием ( $Cd=112$ ) и оловом ( $Sn=118$ ) в полном соответствии со своими химическими свойствами. Однако в этом месте периодической системы первоначально находился уран, который принимали за трехвалентный элемент с атомным весом 116. Вскоре Менделеев пришел к выводу, что уран по химическим свойствам более близок к молибдену и вольфраму, нежели к алюминию, и удвоив значение атомного веса урана, поместил его в VI группу периодической системы.

Аналогичные соображения Менделеев привел и для обоснования трехвалентности церитовых элементов (лантана и других), которые считали двухвалентными многие химики. Высшему окислу церия он приписал формулу  $CeO_2$ , а высшему окислу тория  $ThO_2$  (вместо  $ThO$ ).

Соответственно были рассчитаны другие значения атомных весов указанных элементов.

Описанная работа была, конечно, далеко не легкой. Следует вспомнить, что в то время отсутствовали методы непосредственного измерения атомных весов элементов, и некоторую помощь в этом отношении оказывал только закон теплопроводности Дюлонга и Пти. Крупный специалист по химии редкоземельных элементов К. Раммельсберг возражал против изменения атомных весов церия, дидима и лантана, предложенного Менделеевым, а Л. Мейер считал, что вообще «было бы поспешно изменять доныне принятые атомные веса на основании столь непрочного исходного пункта», имея в виду периодический закон.

Мнение Менделеева о необходимости исправления атомных весов платиновых металлов таким образом, чтобы они возрастили, а не уменьшались в ряду  $Os-Ir-Pt$  (как это следовало из старых аналитических данных), вскоре подтвердилось. Однако предположение Менделеева, что атомный вес теллура должен быть меньше атомного веса иода, не оправдалось, и, как мы сейчас знаем, причина этого зависит от характера изотопов этих двух элементов, а не от химических свойств их атомов. Несмотря на кажущееся противоречие с основным правилом построения периодической системы — размещением элементов в порядке возрастания атомных весов, Менделеев оставил теллур в VI, а иод — в VII группе, основываясь на их валентности и химических свойствах.

Таким образом, в результате напряженной творческой работы, преодолевая огромные трудности, Менделеев за короткий срок (менее двух лет) создал в основном ту периодическую систему химических элементов, которой мы продолжаем пользоваться и до настоящего времени (рис. 2).

Вместе с тем ясно обнаружились некоторые незаполненные клетки периодической системы и уже в первой публикации, посвященной периодическому закону, Менделеев высказал мнение о существовании еще многих неизвестных простых тел, из которых некоторые, например, должны быть сходны с алюминием и кремнием и иметь атомный вес 65—75. Менделеев был глубоко убежден в том, что лучшим доказательством правильности основных положений периодического закона является осуществление предсказаний, вытекающих из него. Поэтому через два года после открытия периодичности он опубликовал статью<sup>3</sup>, в которой подробно предсказал физические и химические свойства некоторых еще не открытых элементов. «Решаюсь это сделать ради того, чтобы хотя со временем, когда будет открыто одно из этих предсказываемых мною тел, иметь возможность окончательно увериться самому и уверить других химиков в справедливости тех предположений, которые лежат в основании предлагаемой мною системы». Наиболее подробно были рассмотрены ожидаемые свойства неизвестных аналогов бора, алюминия и крем-

Ряды	Группа I — R <sup>2</sup> O	Группа II — RO	Группа III — R <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Группа IV RH <sup>4</sup> RO <sup>2</sup>	Группа V RH <sup>3</sup> R <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	Группа VI RH <sup>2</sup> RO <sup>3</sup>	Группа VII RH R <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	Группа VIII — RO <sup>3</sup>
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59; Cu=63
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Y=88	Zr=90	Nb=94	Mo=97	—=100	Ru=107, Rh=104, Pd=106, Ag=108
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Te=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=251	—	U=240	—	

Рис. 2. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева 1872 г.

ния, которые получили от Менделеева предварительные названия — экабор, экаалюминий и экасилиций \*.

Предсказанные Менделеевым элементы были очень скоро открыты. В 1875 г. французский химик П. Лекок де Буабодран обнаружил в пиринейской цинковой обманке новый элемент галлий, свойства которого

ский химик Й. Нильсон, изучая иттербьевые земли, выделил из скандиевых минералов гадолинита и эвксенита новый редкоземельный элемент скандий, оказавшийся экабором. В 1886 г. немецкий химик К. Винклер, анализируя минерал аргиродит, открыл в нем новый элемент германий, свойства которого чрезвычайно близко совпали с предсказанными Менделеевым для экасилиция (табл. 1). К. Винклер писал: «Едва ли можно найти иное более поразительное доказательство справедливости учения о периодичности, как осуществление гипотетического экасилиция во вновь открытом элементе. Это не просто подтверждение смелой теории: здесь мы видим очевидное расширение химического кругозора, мощный шаг в области познания».

Более коротко Менделеев описал ожидаемые свойства неоткрытых аналогов марганца, теллура, цезия, бария, лантана и tantalа. Часть этих элементов была открыта при жизни Менделеева — радий, актиний и полоний, а остальные уже в XX в. — технеций, рений, франций и протактиний.

Периодическая система выдержала в конце XIX столетия серьезное испытание, из которого вышла победительницей. После обнаружения Д. Рэлеем и В. Рамсэем (1894 г.) аргона в воздухеказалось, что этот элемент не находит себе места в периодической системе. Однако последующее открытие Рамсэем гелия (в газе, выделенном из минерала клевеита) доказало, что существует группа элементов, подобных аргону.

В 1897 г. Рамсэй сделал доклад на тему «Еще неоткрытый газ». Как он сам указывал впоследствии, в этом докладе «по образцу нашего учителя Менделеева, я описал, поскольку возможно было, ожидаемые

\* Эка — один (санскрит): здесь в смысле — первый ближайший аналог.

ТАБЛИЦА 1

## Предсказанные и найденные свойства германия

Свойство	Предсказано для экасилиция	Найдено для германия
Атомный вес	Es=72	Ge=72, 60
Валентность	Четырехвалентен, но может проявлять и низшую валентность	4 и 2
Свободный элемент		
Атомный объем	Около 13	13,5
Уд. вес	Около 5,5	5,36
Плавкость и летучесть	«Плавкий металл, способный в сильном жару улетучиваться»	T. пл. 958, 5° T. кип. 2700°
Высший окисел	EsO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>
Молекулярный объем	Около 22	22,2
Уд. вес.	4,7	4,703
Химические свойства	Кислотные и весьма мало основные	Амфотерные с преобладанием кислотных свойств
Высший хлорид	EsCl <sub>4</sub>	GeCl <sub>4</sub>
T. кип., ° С	Близка к 90°	83,1°
Уд. вес	Около 1,9	1,874
Химические свойства	Разлагается водой	Легко гидролизуется водой
Водородные соединения	«Можно очень ждать и водородистого соединения»	Получены GeH <sub>4</sub> и другие германоводороды
	«EsH <sub>4</sub> должен разлагаться легко на водород и металлический водород»	GeH <sub>4</sub> разлагается при 350°
Металлоорганические соединения	«Будет, конечно, образовывать металлоорганические соединения»	Получено много металлоорганических соединений германия
T. кип. R (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> , ° С	160	163,5
Уд. вес R (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	0,96	0,99

свойства и предполагаемые отношения газообразного элемента, который должен был бы заполнить пробел между гелием и аргоном». Этот газ с атомным весом 20 Рамсэй вскоре выделил из жидкого воздуха и назвал неоном. Почти одновременно были открыты тяжелые аналоги аргона — криптон и ксенон. Все эти элементы по исследованиям того времени характеризовались инертностью, неспособностью вступать в обычные химические реакции окисления-восстановления. Семейство инертных газов нашло поэтому место в периодической системе в виде вновь сформированной нулевой группы. В 1900 г. к этой группе присоединился радиоактивный элемент радон (эмиссия радия), открытый А. Дебьерном.

Открытие элементов, предсказанных Менделеевым, точное совпадение установленных для них свойств с рассчитанными на основании периодического закона, подтверждение сделанных Менделеевым исправлений атомных весов, — все это укрепило материалистическое представление о химических элементах, неизмеримо расширило возможности познания человеком природы. Периодическая система стала мощным оружием исследователей в дальнейшем развитии химии и физики.

На основании периодического закона начали сопоставлять различные свойства химических элементов и их соединений. Менделеев (1869) показал периодичность форм соединений, образуемых элементами, т. е. важнейшего химического свойства — валентности. Он же установил периодичность изменения удельных весов простых тел и атомных объемов элементов. Другие авторы показали, что температуры плавления простых тел изменяются периодически. То же самое обнаружилось для температур плавления хлористых металлов. Была замечена периодичность в количестве тепла, выделяющегося при образовании хлористых, бромистых

и иодистых соединений по мере увеличения атомных весов элементов, взаимодействующих с галогенами.

Менделеев (1889) обратил также внимание на периодичность строения спектров элементов в зависимости от атомных весов. Была обнаружена связь положения элементов в периодической системе с их магнитными свойствами. А. А. Байков (1902) на примере исследования сплавов меди показал применимость начал периодичности к составу металлических соединений, образующихся в сплавах.

На протяжении многих лет после открытия периодического закона Менделеев продолжал совершенствовать внешний вид своей таблицы, он пользовался как короткой, так и длинной ее формой. На рис. 3 представлена последняя таблица, составленная Менделеевым незадолго до его смерти, последовавшей в 1907 г.

Периодический закон и основанная на нем система элементов достигли огромных успехов еще при жизни Д. И. Менделеева. Однако оставались еще не ясными некоторые места системы. Было неизвестно, должны ли существовать элементы между водородом и гелием, оставалось неопределенным число редкоземельных элементов, так же как и их положение в периодической системе. В связи со всеми этими затруднениями нельзя было подсчитать общего числа элементов между водородом и ураном. Неясна была сама причина периодичности. Следует поражаться гению Менделеева, который сумел составить периодическую систему элементов в условиях почти полного отсутствия сведений о строении вещества и составить ее так, чтобы она и спустя сто лет не нуждалась в каких-либо серьезных изменениях.

После смерти Менделеева периодический законоказал огромное влияние на развитие работ физиков и химиков в области строения вещества.

\* \* \*

\*

Прежде всего необходимо отметить роль периодической системы в разгадке явлений радиоактивности и открытии изотопии. Обнаружение Беккерелем в 1896 г. «урановых лучей» с их замечательными свойствами повлекло за собой множество исследований, посвященных этому новому разделу науки. Помимо урана радиоактивным оказался также и другой тяжелый элемент — торий. В 1898 г. М. и П. Кюри открыли в урановых рудах два новых элемента — радий и полоний с еще более сильной радиоактивностью, нежели уран. Препарат радия был выделен ими в чистом состоянии из отходов от переработки урановой руды. Этот элемент оказался аналогом бария и по своим свойствам соответствовал экабарию Менделеева. Свойства полония были очень близки к свойствам экателлура.

В 1899 г. Дебьери обнаружил в урановой смоляной руде еще один радиоэлемент — актиний — аналог лантана. Существование этого элемента предсказывалось Менделеевым еще в 1871 г.

В 1900 г. было установлено, что препараты радия непрерывно выделяют радиоактивный газ — эманацию радия, которая оказалась аналогом ксенона из нулевой группы периодической системы и ныне называется радоном. Замечательным свойством радона является его быстрый распад, происходящий наполовину в течение 3,85 дня. Рамсэй и Содди в 1902 г. обнаружили, что запаянная в разрядной трубке эманация радия через некоторое время начинает показывать спектр гелия. Это был первый, экспериментально доказанный случай превращения элементов.

## Периодическая система элементов по группам и рядамъ.

Рядъ	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О ВЪ:										
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	—	Водородъ. H 1,008	—	—	—	—	—	—	—		
2	Гелий. He 4,0	Литий. Li 7,03	Бериллий. Be 9,1	Боръ. B 11,0	Углеродъ. C 12,0	Азотъ. N 14,01	Кислородъ. O 16,00	Фторъ. F 19,0			
3	Неонъ. Ne 19,9	Натрий. Na 23,06	Магний. Mg 24,36	Алюминий. Al 27,1	Кремниевъ. Si 28,2	Фосфоръ. P 31,0	Сѣра. S 32,06	Хлоръ. Cl 35,45			
4	Аргонъ. Ar 39,15	Калий. K 40,1	Кальций. Ca 44,1	Скандиний. Sc 48,1	Титанъ. Ti 51,2	Ванадий. V 52,1	Хромъ. Cr 55,0	Марганецъ. Mn 55,9	Железо-бальзамъ. Fe 59 Co 59 Ni (Cu) 59		
5		Мѣдь. Cu 63,6	Цинкъ. Zn 65,4	Галлий. Ga 70,0	Германий. Ge 72,5	Мышьякъ. As 75	Селенъ. Se 79,2	Бромъ. Br 79,95			
6	Криптонъ. Kr 83,8	Рубидий. Rb 85,5	Стронций. Sr 87,6	Иттрий. Y 89,0	Цирконий. Zr 90,6	Ниобий. Nb 94,0	Молибденъ. Mo 96,0	Рутений. Ru 101,7	Родий. Rh 103,0	Платинъ. Pd (Ag) 106,5	
7		Серебро. Ag 107,93	Кадмий. Cd 112,4	Индий. In 115,0	Оловъ. Sn 119,0	Сурьма. Sb 120,2	Технуръ. Te 127	Иодъ. I 127			
8	Ксеноны. Xe 128	Цезий. Cs 132,9	Барий. Ba 137,4	Лантанъ. La 138,9	Церий. Ce 140,2						
9											
10				Иттербий. Yb 173		Такталь. Ta 183	Вольфрамъ. W 184		Иридий. Os 191	Платина. Pt (Au) 193	194,8
11		Золото. Au 197,2	Ртуть. Hg 200,0	Талий. Tl 204,1	Свинецъ. Pb 206,9	Висмутъ. Bi 208,5					
12		Радий. Rd 225		Торий. Th 232,5		Уранъ. U 238,5					

Высшіе соединения окислы:

R	R <sup>20</sup>	RO	R <sup>20</sup> <sup>3</sup>	RO <sup>2</sup>	R <sup>20</sup> <sup>5</sup>	RO <sup>8</sup>	R <sup>20</sup> <sup>7</sup>	RO <sup>4</sup>
---	-----------------	----	------------------------------	-----------------	------------------------------	-----------------	------------------------------	-----------------

Высшія газообразные водородные соединенія:

RH <sup>4</sup>	RH <sup>3</sup>	RH <sup>2</sup>	RH
-----------------	-----------------	-----------------	----

Д. Менделеевъ.  
1869 — 1905.

Рис. 3. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева 1905 г.

Менделеев с большим сомнением относился к возможности превращения элементов, указывая, что все сообщения подобного рода требуют особо тщательной проверки и обычно не подтверждаются. Вместе с тем он считал себя «не противником, а скорее склонным принять понятие о сложности элементов». Он писал (1898), что «было бы весьма

интересно присутствовать при установке данных для доказательства превращения элементов друг в друга, потому что я тогда мог бы надеяться на то, что причина периодической законности будет открыта и понята». Как мы видим, ход развития науки сделал актуальной эту задачу уже через несколько лет.

В 1902 г. Резерфорд и Содди на основании подробного изучения радиоактивности тория высказали гипотезу о том, что явления радиоактивности связаны с превращениями атомов и, следовательно, элементов. Дальнейшие исследования полностью подтвердили это предположение:

Изучение эманации радия показало, что остающийся после ее распада так называемый «активный осадок» содержит ряд элементов, отличающихся друг от друга по радиоактивным свойствам, т. е. по характеру и энергии излучения. Много радиоэлементов было обнаружено при изучении превращений урана, актиния и тория.

Только часть вновь открытых радиоэлементов могла быть размещена в пустовавших клетках периодической системы. При исследовании большого числа радиоэлементов, являвшихся членами различных радиоактивных семейств, было установлено, что многие из них, отличаясь по радиоактивным свойствам, не могут быть химическими способами отделены друг от друга или от некоторых обычных элементов. Например, один из продуктов распада урана — радиоэлемент ионий, резко отличаясь по величине радиоактивности от тория, не может быть отделен от него химическим способом. Один из первых продуктов распада тория, так называемый радиоторий, распадающийся неизмеримо быстрее, чем торий, в химическом отношении совершенно идентичен с ним. Таким образом, оказалось, что многие вновь обнаруженные радиоэлементы не отличаются по своим химическим свойствам от урана, тория, радия, свинца, висмута и других элементов двух нижних рядов периодической системы. Получалось так, что одному химическому элементу соответствовало несколько видов атомов, отличающихся по массе и по скорости радиоактивного распада.

В 1913 г. Содди предложил назвать подобные разновидности элементов изотопами, отмечая этим то характерное обстоятельство, что они занимают одно и то же место в периодической системе (изос — одинаковый, топос — место).

Многочисленные радиоэлементы, образующиеся при распаде урана, тория или актиния, были теперь объединены в семейства, стройно связанные с периодической системой Д. И. Менделеева. Каждый акт альфаизлучения давал продукт, являющийся изотопом элемента, находящегося на две клетки ближе к началу периодической системы. В результате бета-распада получался элемент, находящийся на одну клетку ближе к концу системы. Это так называемое правило сдвига Фаянса позволило открыть многие новые радиоэлементы и внести порядок в неясные места радиоактивных семейств.

В 1913 г. Томсон, применив метод электромагнитного анализа к пучку каналовых лучей, получил первые сведения о существовании изотопов нерадиоактивных элементов на примере неона. Разработка Астоном конструкции масс-спектрографа позволила обнаружить изотопы ряда обычных элементов.

Явление изотопии внесло новое дополнительное содержание в периодическую систему. Блестяще подтвердились идеи А. М. Бутлерова, В. Крукса и других ученых о возможности существования разновидностей атомов одного и того же элемента, несколько отличающихся по массе. Вместе с тем обнаружение впоследствии заметного различия в химических свойствах изотопов водорода открыло новую главу науки — химию изотопов, тесно связанную с периодической системой.

\*     \*  
\*

Открытие явлений радиоактивности и бурное развитие атомной физики в начале XX в. привело, как известно, к созданию ядерной теории строения атомов (Резерфорд, 1911), открытию закона, связывающего длины волн характеристических рентгеновских спектров элементов с зарядами их атомных ядер (Мозли, 1913), и разработке основ квантовой теории строения атомов (Бор, 1913). Периодический закон оказал чрезвычайно большое влияние на развитие указанных научных направлений, поскольку дал в руки исследователям естественную систему химических элементов со всеми скрытыми в ней закономерностями строения атомов.

С другой стороны, современная теория строения атомов разъяснила причины самого явления периодичности и еще более усовершенствовала методы предсказания свойств неизвестных элементов. Особо важное значение имел метод экспериментального определения зарядов атомных ядер, основанный на законе Мозли. Этим путем удалось точно определить порядковые номера элементов в периодической системе и установить общее их число между водородом и ураном. Была подтверждена правильность расположения всех элементов в таблице Менделеева. Атомный номер иода (53) оказался выше атомного номера теллура (52). В 1914 г. пустыми в периодической системе оставались клетки под № 43, 61, 72, 75, 85, 87 и 91, из них к III большому периоду относились № 61, 72, 75 и 85.

Теория строения атомов разъяснила особенности положения в периодической системе редкоземельных элементов, следующих в III большом периоде за лантаном. Оказалось, что в этой части системы очередные электроны атомов элементов, начиная с церия, входят в глубинную электронную оболочку четвертого энергетического уровня на подуровень  $4f$ , который может содержать до 14 электронов и заканчивается формированием у лютения. Число валентных электронов при этом не изменяется и так же как у лантана, равно трем. Поэтому в настоящее время принято объединять элементы семейства Ce - Lu названием лантаниды. Их относят к одной клетке с лантаном и перечисляют отдельным рядом внизу таблицы.

Схема строения электронных оболочек атомов редкоземельных элементов по современным данным приведена в табл. 2.

Как следует из табл. 2, два валентных электрона лантанидов относятся к подуровню  $6s$ , а третий отщепляется, как правило, из подуровня  $4f$  и лишь у немногих представителей этого ряда находится на подуровне  $5d$ . При начале формирования электронной оболочки  $4f$  образующие ее электроны связаны не оченьочно. Вследствие этого церий, празеодим и, по-видимому, неодим способны образовывать соединения, в которых они четырехвалентны. Затем возрастающий заряд ядра укрепляет структуру данной оболочки. Следует добавить, что она, видимо, заполняется в два слоя: каждый из них состоит из семи электронов. Поэтому способность к образованию соединений высшей валентности проявляется также тербий, для которого характерно заполнение второго слоя. Элементы, предшествующие гадолинию (самарий, европий) и лютению (иттербий), наоборот, могут приблизить свою структуру к более устойчивой конфигурации путем отщепления меньшего количества электронов и поэтому в известных условиях бывают двухвалентными.

Дальнейшими исследованиями была установлена важная закономерность в изменении размеров атомов лантанидов<sup>4</sup>. Электроны, входящие в глубинный слой  $4f$ , не экранируют полностью возрастающий

ТАБЛИЦА 2

## Строение электронных оболочек атомов редкоземельных элементов

Элем- мент	Атом- ный номер	Уровни энергии в атомах											
		n=1		n=2		n=3		n=4				n=5	
		K	L	M				N			O		P
		s	s, p	s, p	d			s	p	d	f	s	p, d
Sc	21	2	8	8	1	2							
Y	39	2	8	8	10	2	6	1			2		
La	57	2	8	8	10	2	6	10	2	2	6	1	2
Ce	58	2	8	8	10	2	6	10	2	2	6		2
Pr	59	2	8	8	10	2	6	10	3	2	6		2
Nd	60	2	8	8	10	2	6	10	4	2	6		2
Pm	61	2	8	8	10	2	6	10	5	2	6		2
Sm	62	2	8	8	10	2	6	10	6	2	6		2
Eu	63	2	8	8	10	2	6	10	7	2	6		2
Gd	64	2	8	8	10	2	6	10	7	2	6	1	2
Tb	65	2	8	8	10	2	6	10	9	2	6		2
Dy	66	2	8	8	10	2	6	10	10	2	6		2
Ho	67	2	8	8	10	2	6	10	11	2	6		2
Er	68	2	8	8	10	2	6	10	12	2	6		2
Tu	69	2	8	8	10	2	6	10	13	2	6		2
Yb	70	2	8	8	10	2	6	10	14	2	6		2
Lu	71	2	8	8	10	2	6	10	14	2	6	1	2

Приложение:  $n$  — главное квантовое число;  $K, L, M$  — уровни энергии в атомах;  $s, p, d, f$  — группы электронов.

заряд ядра. Поэтому электроны наружных оболочек стягиваются к ядру и общий размер атома уменьшается (лантанидное сжатие).

Ниже приведены величины ионных радиусов редкоземельных элементов для трехвалентного состояния.

Ионный радиус, Å

Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
0,68	0,88	1,04	1,02	1,00	0,99 (0,98)	0,97	0,96	0,94	0,92	0,91	0,89	0,87	0,86	0,85	0,8	

Явление лантанидного сжатия приводит к ослаблению основных свойств гидроокисей в ряду La — Lu. Если  $\text{La}(\text{OH})_3$  близка по свойствам к  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , то  $\text{Lu}(\text{OH})_3$  является слабым основанием и приближается в этом отношении к гидроокиси скандия — элемента, расположенного гораздо выше в той же группе периодической системы. Диспрозий и голмий близки в рассматриваемом отношении к иттрию.

Таким образом, сходство строения наружной электронной оболочки атомов и лантанидное сжатие превратили скандий, иттрий, лантан и лантаниды в тесно сплетенный клубок элементов, близких друг к другу по свойствам и условиям нахождения в минеральном сырье. Это, в свою очередь, предопределило все трудности их разделения, очистки и идентификации.

Теория строения атомов разъяснила, что элемент № 72, следующий за лютием, должен иметь по два валентных электрона на подуровнях  $6s$  и  $5d$ , поэтому он будет четырехвалентным и явится аналогом циркония, но не редкоземельных элементов. Предпринятые на этом основании Г. Хевеши и Д. Костером поиски элемента № 72 рентгеноспектральным путем в препаратах циркония увенчались успехом, в 1923 г. он был обнаружен и назван гафнием ( $Hf = 178,5$ ). Следует отметить, что аналог циркония с атомным весом 180 предусматривался Менделеевым в самом первом варианте его таблицы (см. выше).

Таким образом, узел редкоземельных элементов в периодической системе был распутан. Элементы, отсутствовавшие в периодической системе к моменту открытия закона Мозли, были в довольно короткий срок выделены из природного сырья или синтезированы путем ядерных реакций.

В 1918 г. Л. Мейтнер и О. Хан выделили из отходов переработки урановой руды радиоактивный элемент № 91 — протактиний. В 1925 г. В. Ноддак, И. Такке и О. Берг обнаружили в образцах самородной платины, танталита и молибденита элемент № 75 и назвали его рением. Открытие теми же авторами элемента № 43 в дальнейшем не подтвердилось. Этот элемент обнаружили в 1937 г. К. Перрье и Э. Сегре в образце молибдена, длительно облучавшегося мощным потоком дейtronов в циклотроне. Ядерная реакция шла по схеме  $^{42}\text{Mo}(d, n)^{43}$ . После идентификации элемент называли технецием, чтобы подчеркнуть его искусственное получение.

Впоследствии было установлено, что технеций в значительных количествах содержится в осколках деления урана и может быть извлечен из отходов атомной промышленности.

В 1939 г. М. Перей изучила продукты естественного радиоактивного распада актиния и нашла в них радиоактивный изотоп ( $T_{1/2} = 21$  мин.), сходный по своему химическому поведению с цезием. Это оказался элемент № 87 — экацезий, предсказанный Менделеевым. Он получил название франций.

Радиоактивный изотоп экаиода — элемент № 85 ( $T_{1/2} = 7,5$  часа) — открыли в 1940 г. Д. Корсон, К. Макензи и Э. Сегре в результате бомбардировки висмута ускоренными ядрами гелия с энергией 38 Мэв. Процесс шел по схеме  $^{83}\text{Bi}^{209}(2\text{He}^4, 2n)^{85}2^{11}$ . Название астат, данное этому элементу, отмечает его нестойкость.

Наконец, элемент № 61, который в течение длительного времени безуспешно разыскивался многими химиками в препаратах редких земель, был обнаружен в 1947 г. среди продуктов деления урана. Его идентифицировали Дж. Марински, Л. Глендин и Ч. Кориэлл в виде двух радиоактивных изотопов с периодами полураспада 55 час. и 2,6 года. Элемент получил название прометий в память открытия практического использования атомной энергии, которое авторы сравнивали с похищением огня Прометеем.

Таким образом, к 1947 г. все клетки периодической системы между водородом и ураном были заполнены.

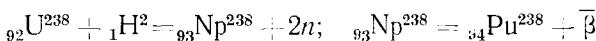
Совершенно новые проблемы возникли в области периодической системы в связи с успешным развитием синтеза новых тяжелых элементов<sup>5</sup>. Следует отметить, что Менделеев допускал возможность расширения периодической системы за уран и это его предположение оправдалось.

Идея синтеза трансурановых элементов стала актуальной в 30-х годах текущего столетия, когда Э. Ферми и его сотрудники разработали метод искусственного получения радиоактивных изотопов с помощью замедленных нейтронов. В 1935 г. они обнаружили в облученном нейтронами уране несколько короткоживущих  $\beta$ -радиоактивных изотопов, один из которых ( $T_{1/2} = 13$  мин.) сосаждался с марганцем и рением и был принят за аналог рения  $^{93}\text{EkaRe}^{239}$ . Однако дальнейшие исследования Л. Мейтнер, О. Хана и Г. Штрасмана показали, что в этих опытах образуется много радиоактивных изотопов — осколков деления урана, сосаждающихся с различными элементами. Среди них нашелся  $\beta$ -излучатель ( $T_{1/2} = 23$  мин.), который по химическим свойствам не отличался

от урана и, как предполагалось, являлся его изотопом  $_{92}\text{U}^{239}$ . В результате  $\beta$ -распада он должен был превратиться в элемент № 93. Однако авторы не смогли обнаружить здесь новый элемент, вследствие слабости применявшегося источника нейтронов.

Элемент № 93, названный нептунием (Np), был открыт Э. Макмилланом и Ф. Эбельсоном в 1940 г. при облучении тонких слоев ураната аммония мощным потоком нейтронов, получавшихся посредством бомбардировки бериллиевой мишени дейtronами с энергией 16 Мэв в большом циклотроне Калифорнийского университета. Осколки, возникавшие при делении урана, удалялись в результате явления отдачи. В урановом препарате обнаружилось два вида  $\beta$ -активности с  $T_{1/2} = 23$  мин. и 2,9 дня. Природа первой была известна: она принадлежала  $_{92}\text{U}^{239}$ . Превращение первого излучателя во второй послужило доказательством образования элемента № 93. Макмиллан и Эбельсон пришли к выводу, что нептуний не является аналогом рения. Для него было найдено, по крайней мере, две ступени окисления. В низшей из них нептуний сходен с редкоземельными элементами, а в высшей — с ураном.

При  $\beta$ -распаде нептуния следовало ожидать образования элемента № 94. Он был назван плутонием (Pu). Первый его изотоп,  $_{94}\text{Pu}^{238}$  ( $T_{1/2} = 89,6$  года), синтезировали в конце 1940 г. Г. Сиборг, Э. Макмиллан, Дж. Кеннеди и А. Валь путем бомбардировки урана дейtronами в циклотроне. В качестве промежуточного продукта получался  $_{93}\text{Np}^{238}$  ( $T_{1/2} = 2,1$  дня).



На индикаторных количествах данного изотопа удалось изучить важнейшие химические свойства нового элемента и принципы его отделения от урана. В состоянии высшей валентности плутоний сходен с ураном, но легче подвергается восстановлению. Свойства соединений низшей валентности напоминают торий и редкоземельные элементы. По соображениям военного характера первые сведения о плутонии опубликовали только в 1946 г.

Следует отметить, что в 1941 г. после длительной бомбардировки в циклотроне урана дейtronами был открыт другой изотоп плутония —  $_{94}\text{Pu}^{239}$ , более долгоживущий ( $T_{1/2} = 24\,360$  лет) и способный делиться на медленных нейтронах. По этим причинам он приобрел в дальнейшем важное практическое значение как один из видов атомного горючего.

В результате кропотливой работы по облучению нескольких десятков килограммов нитрата уринала нейтронами в циклотроне к концу 1942 г. было выделено 0,5 мг плутония в виде чистых соединений. Эти исследования продолжались в первом лабораторном урановом реакторе, пуск которого состоялся 2 декабря 1942 г. в Чикагском университете. Одновременно шло проектирование опытной заводской установки для выделения плутония из облученного в реакторе урана с небывалым в практике химической промышленности переводным коэффициентом  $10^{10}$ . Первый реактор заводского типа был пущен через год. Полтора месяца спустя начала работать опытная разделительная установка, и вскоре плутоний имелся в руках исследователей в граммовых количествах. В сентябре 1944 г. вступил в эксплуатацию первый завод, выпускавший уже килограммы плутония. Таким образом, менее трех лет прошло между первым искусственным получением нового элемента и организацией его выделения в промышленном масштабе! В настоящее время плутоний производится в ряде стран и продукция его измеряется многими тоннами в год.

Развитие дальнейших исследований в области трансурановых элементов связано с работами выдающегося американского ученого Сиборга

и его сотрудников. В 1944—1955 гг. последовали открытия еще семи трансурановых элементов. Америций (Am, № 95) был получен путем облучения плутония нейтронами, кюрий (Cm, № 96), берклий (Bk, № 97) и калифорний (Cf, № 98) — в результате бомбардировки ионами гелия высокой энергии мишней, содержащих соответственно плутоний, америций или кюрий. Изотопы эйнштейния (Es, № 99) и фермия (Fm, № 100) впервые были обнаружены при облучении урана очень интенсивным мгновенным потоком нейтронов во время термоядерного взрыва, произведенного в 1952 г. В результате многократного нейтронного захвата образовались очень тяжелые изотопы урана, распадавшиеся далее с испусканием β-частиц и образованием ряда трансурановых элементов, в том числе эйнштейния и фермия. Затем эти элементы синтезировали и другими путями. Элемент № 101 получен действием ионов гелия высокой энергии (41 МэВ) на эйнштейний. В первых опытах было идентифицировано в общей сложности 17 атомов нового элемента по его превращению в фермий. Авторы открытия дали элементу № 101 название менделеевий (Md) «в признание ведущей роли великого русского химика Дмитрия Менделеева, который первым использовал периодическую систему элементов для предсказания химических свойств еще не открытых

ТАБЛИЦА 3

## История открытия трансурановых элементов

Элемент	Атомный номер	Год открытия	Схемы ядерных реакций	Авторы открытия
Np	93	1940	$_{92}\text{U}^{238}(n, \gamma)_{92}\text{U}^{239}$ ; $_{92}\text{U}^{239} \rightarrow _{93}\text{Np}^{239} + \bar{\beta}$	Э. Макмиллан, Ф. Эбельсон
Pu	94	1940	$_{92}\text{U}^{238}(\text{H}^2, 2n)_{93}\text{Np}^{238}$ ; $_{93}\text{Np}^{238} \rightarrow _{94}\text{Pu}^{238} + \bar{\beta}$	Г. Сиборг, Э. Макмиллан, Дж. Кеннеди, А. Валь
Am	95	1944	$_{94}\text{Pu}^{239} + 2n = _{94}\text{Pu}^{241}$ ; $_{94}\text{Pu}^{241} \rightarrow _{95}\text{Am}^{241} + \bar{\beta}$	Г. Сиборг, Р. Джэмс, Л. Морган, А. Гиорсо
Cm	96	1944	$_{94}\text{Pu}^{239}(\text{He}^4, n)_{96}\text{Cm}^{242}$	Г. Сиборг, Р. Джэмс, А. Гиорсо
Bk	97	1949	$_{95}\text{Am}^{241}(\text{He}^4, 2n)_{97}\text{Bk}^{243}$	С. Томпсон, А. Гиорсо, Г. Сиборг
Cf	98	1950	$_{96}\text{Cm}^{242}(\text{He}^4, n)_{98}\text{Cf}^{245}$	С. Томпсон, К. Страт, А. Гиорсо, Г. Сиборг
Es	99	1955	$_{92}\text{U}^{238} + 15n = _{92}\text{U}^{253}$ ; $_{92}\text{U}^{253} \xrightarrow[6\bar{\beta}]{ } _{98}\text{Cf}^{252} \rightarrow _{99}\text{Es}^{253}$	А. Гиорсо, С. Томпсон, Дж. Хиггинс, Г. Сиборг
Fm	100	1955	$_{92}\text{U}^{238} + 17n = _{92}\text{U}^{255}$ ; $_{92}\text{U}^{255} \xrightarrow[7\bar{\beta}]{ } _{99}\text{Es}^{255} \xrightarrow[\bar{\beta}]{ } _{100}\text{Fm}^{255}$	Те же
Md	101	1955	$_{99}\text{Es}^{253}(\text{He}^4)_{101}\text{Md}^{256}$	А. Гиорсо, Б. Харвей, Дж. Чоппин, С. Томпсон, Г. Сиборг
No?	102	1957	$_{96}\text{Cm}^{244}(\text{C}^{13}, 4n)_{102}\text{Cf}^{253}$ ; $_{96}\text{Cm}^{246}(\text{C}^{12}, 4n)_{102}\text{Cf}^{254}$ $_{94}\text{Pu}^{241}(_8\text{O}^{16}, 4n)_{102}\text{Cf}^{253}$	Различные авторы
Lr	103	1961	$_{98}\text{Cf}^{252}(\text{B}^{11}, 6n)_{103}\text{Fm}^{257}$ ; $_{98}\text{Cf}^{250}(\text{B}^{10}, 3n)_{103}\text{Fm}^{257}$	А. Гиорсо, Т. Сиккеланд, А. Ларш, Р. Латимер
Ku	104	1966	$_{94}\text{Pu}^{242}(_{10}\text{Ne}^{22}, 4n)_{104}\text{Md}^{260}$	Г. Н. Флеров, Н. А. Дугин, И. Звара и др.

элементов,— принцип, явившийся ключом к открытию последних семи трансурановых элементов (актинидов)...

В табл. 3 указаны схемы первых ядерных реакций получения трансурановых элементов и авторы их открытий.

В 1957 г. появились первые сведения об открытии элемента № 102. Группа исследователей — П. Фильдс, Дж. Милстед, Г. Аттерлинг и др.— облучала препарат кюрия ионами углерода-13 по схеме



Продукты ядерной реакции имели период полураспада около 10 мин. Для нового элемента было предложено название нобелий (No). Однако эти результаты не подтвердились при проверке в лаборатории Сиборга.

В том же году в СССР Г. Н. Флеров, С. М. Поликанов, А. С. Карапян и другие при облучении плутония-241 потоком пятизарядных ионов кислорода обнаружили  $\alpha$ -частицы с энергией 8—9 Мэв, которые могли быть приписаны изотопу 102<sup>253</sup> с периодом полураспада от нескольких секунд до одной минуты. Химической идентификации не проводилось.

В 1958—1959 гг. Гиорсо, Сиборг и другие неоднократно пытались получить изотопы элемента № 102 по схемам



но обнаруживали только продукты с периодами полураспада порядка нескольких секунд. Авторы первоначального сообщения об элементе № 102 также изменили свою точку зрения и стали считать, что в их опытах получался изотоп 102<sup>255</sup>. В 1963 г. советские ученые Г. Н. Флеров, Е. Д. Донец, В. А. Щеголев и др. в мощном ускорителе многозарядных ионов синтезировали изотоп элемента № 102 с массовым числом 256. Металлический уран подвергался бомбардировке ядрами неона высокой энергии. Период полураспада нового изотопа оказался близким к 8 мин. Таким образом, вопрос о синтезе элемента № 102 значительно прояснился, но название его еще подлежит обсуждению.

В начале 1961 г. появилось сообщение А. Гиорсо, Т. Сиккеланда, А. Ларша и Р. Латмера об открытии элемента № 103, названного лоуренсием (Lr). В большом циклотроне в Беркли исследователи подвергли мишень, содержащую 3 мг смеси изотопов калифорния, бомбардировке ядрами бора (B<sup>10</sup> и B<sup>11</sup>) с энергией 10,3 Мэв. Наблюдалось образование  $\alpha$ -излучателя с энергией  $\alpha$ -частиц 8,6 Мэв и периодом полураспада  $8 \pm 2$  сек. Расчеты привели к выводу, что здесь образуется изотоп элемента № 103 с массовым числом 257. Позднее был получен также более долгоживущий изотоп  ${}_{103}\text{Lr}^{256}$  ( $T_{1/2} = 35$  сек.).

В 1966 г. Г. Н. Флеров, Н. А. Дугин, И. Звара и др. в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) синтезировали первые атомы элемента № 104. Препарат плутония-242 облучался на циклотроне ионами неона-22 с энергией 115 Мэв. Происходила ядерная реакция  $\text{Pu}^{242}({}_{10}\text{Ne}^{22}, 4n) 104^{260}$ . Получаемый изотоп подвергается спонтанному делению с периодом полураспада  $T_{1/2} = 0,3$  сек. Он обнаруживался по трекам, которые дают в стекле или слюде осколки деления. Его химическая идентификация производилась по летучести хлористых соединений (см. ниже). Элемент № 104 получил название курчатовий (Ku).

Таким образом, в настоящее время известно 12 трансурановых элементов с атомными номерами 93—104. Характерно, что их первые выделенные изотопы обычно были короткоживущими, а затем находились методы получения более долгоживущих изотопов (табл. 4). Можно ду-

ТАБЛИЦА 4

## Первые открытые и наиболее долгоживущие изотопы трансурановых элементов

Атомный номер, <i>Z</i>	Элемент	Первые открытые изотопы		Наиболее долгоживущий изотоп	
		<i>A</i>	<i>T<sub>1/2</sub></i>	<i>A</i>	<i>T<sub>1/2</sub></i>
93	Np	239	2,3 дня	237	$2,2 \cdot 10^6$ лет
94	Pu	238	86,4 года	244	$7,6 \cdot 10^7$ »
95	Am	241	458 лет	243	$8 \cdot 10^3$ »
96	Cm	242	162,5 дня	247	$1,6 \cdot 10^7$ »
97	Bk	243	4,5 час.	247	$1,4 \cdot 10^3$ »
98	Cf	244	2,5 мин.	251	800 »
99	Es	246	7,3 мин.	254	480 дней
100	Fm	254	3,2 час.	257	95 »
101	Md	256	30 мин.	258	54 »
102	No <sup>?</sup>	256	8 мин.	—	—
103	Lr	257	8 сек.	256	35 сек.
104	Ku	260	0,3 сек.	—	—

мать, что эта закономерность будет относиться и к самым дальним трансуранным элементам.

Главным методом получения больших количеств трансурановых элементов является облучение в ядерных реакторах потоком нейтронов высокой мощности обычного или обогащенного по изотопу с массой 235 урана, а также плутония. Для некоторых дальних трансуранов, например фермия-257 ( $T_{1/2} = 95$  дней), имеет значение метод подземных взрывов, при котором создаются чрезвычайно мощные потоки нейтронов. Однако в этом случае образовавшийся изотоп приходится извлекать из большого количества сплавившейся при взрыве горной породы.

В настоящее время на всем земном шаре плутоний производится в количестве многих тонн в год. Нептуний, являющийся побочным продуктом производства плутония, получается десятками килограмм. Американский доступен в килограммовых количествах, кюрий — в десятках и сотнях грамм, выделены миллиграмммы берклия и калифорния, микрограммы эйнштейния и фермия. Менделевий ( $Z=101$ ), элемент № 102 и лоуренций ( $Z=103$ ) изучаются в индикаторных количествах. Сейчас уже может стоять вопрос о расширении научных исследований и выявления практических применений многих трансурановых элементов.

Положение трансурановых элементов в периодической системе тесно связано со строением их атомов и проявляемой валентностью. Теория строения атомов предусматривает, что в начале IV большого периода системы Менделеева должно происходить заполнение электронами глубинного слоя  $5f$ , аналогичного слою  $4f$ , формируемому в семействе лантанидов.

В 1945 г. Г. Сиборг высказал предположение, что это заполнение начинается после актиния, в результате чего возникает группировка элементов с атомными номерами 90—103, родственная лантанидам и получившая название актинидов. Актинидная теория предусматривала аналогию между соответствующими элементами семейств лантанидов и актинидов. Однако валентные свойства актинидов оказались более сложными. Для тория, протактиния и урана наиболее характерные соединения отвечают высшей валентности, указываемой номерами тех групп, в которые их поместил Менделеев (соответственно IV, V и VI). Спектральные исследования В. Меггерса (1947) показали, что первые  $5f$ -электроны появляются, по-видимому, только начиная с протактиния. Кристаллографические измерения В. Захариасена (1954) привели даже

ТАБЛИЦА 5

## Строение электронных оболочек атомов актинидов

Элемент	Атомный номер, Z	Уровни энергии и группы электронов в атомах											
		n=1		n=2		n=3		n=4		n=5			n=6
		K		L		M		N		O			P
		s	s, p	s, p, d	s, p, d, f	s, p, d	f	s, p, d	f	s	p	d	s
Ac	89	2	8	18	32	18	—	2	6	1	2	2	
Th	90	2	8	18	32	18	—	2	6	2	2	2	
Pa	91	2	8	18	32	18	2	2	6	1	2	2	
U	92	2	8	18	32	18	3	2	6	1	2	2	
Np	93	2	8	18	32	18	4	2	6	1	2	2	
Pu	94	2	8	18	32	18	6	2	6	—	2	2	
Am	95	2	8	18	32	18	7	2	6	—	2	2	
Cm	96	2	8	18	32	18	7	2	6	1	2	2	
Bk	97	2	8	18	32	18	9	2	6	—	2	2	
Cf	98	2	8	18	32	18	10	2	6	—	2	2	
Es	99	2	8	18	32	18	11	2	6	—	2	2	
Fm	100	2	8	18	32	18	12	2	6	—	2	2	
Md	101	2	8	18	32	18	13	2	6	—	2	2	
No <sup>2</sup>	102	2	8	18	32	18	14	2	6	—	2	2	
Lr	103	2	8	18	32	18	14	2	6	1	2	2	

к выводу, что металлические торий, протактиний и уран не имеют 5f-электронов, а металлический нептуний содержит всего один 5f-электрон. С другой стороны, магнитные свойства указывают на присутствие 5f-электронов, начиная с урана. По-видимому, прочность связи 5f- и 6d-электронов в атомах актинидов близка друг к другу. Кроме того, она, очевидно, уступает прочности связи 4f-электронов лантанидов.

В табл. 5 содержатся современные сведения о строении атомов актинидов. Следует, однако, заметить, что в отношении многих элементов, в особенностях дальних актинидов, эти данные предположительны и еще не подтверждены на опыте.

Уже при первоначальном исследовании нептуния и плутония было установлено, что эти элементы проявляют различную валентность —

ТАБЛИЦА 6

## Валентность лантанидов и актинидов

Лантаниды			Актиниды		
хим. символ	атомный номер	проявляемая валентность	проявляемая валентность	атомный номер	хим. символ
Ce	58	3, 4	3, 4	90	Th
Pr	59	3, 4	3, 4, 5	91	Pa
Nd	60	3	3, 4, 5, 6	92	U
Pm	61	3	3, 4, 5, 6, 7	93	Np
Sm	62	2, 3	3, 4, 5, 6, 7	94	Pu
Eu	63	2, 3	(2), 3, 4, 5, 6	95	Am
Gd	64	3	3, 4	96	Cm
Tb	65	3, 4	3, 4	97	Bk
Dy	66	3	3, (4)	98	Cf
Ho	67	3	3	99	Es
Er	68	3	3	100	Fm
Tu	69	3	2, 3	101	Md
Yb	70	2, 3	2, 3	102	No
Lu	71	3	3	103	Lr

от 6 до 3, причем для нептуния характерна, главным образом, валентность 5, а для плутония 4. Предполагалось, что все последующие актиниды будут трехвалентными. Однако вскоре были получены соединения америция, где этот элемент проявлял валентность 4, 5 и 6, а также соединения четырехвалентного кюрия и берклия. Сопоставление валентности лантанидов и актинидов дано в табл. 6.

Недавно Н. Н. Крот и А. Д. Гельман (1967) сделали важное открытие: они получили нептуний и плутоний в семивалентном состоянии. Если водные суспензии нептунатов (VI) и плутонатов (VI) —  $K_2NpO_4$ ,  $K_2PuO_4$  — окислять действием озона в сильно щелочной среде, осадки постепенно растворяются, образуя темно-зеленые растворы нептунатов (VII) и плутонатов (VII), например



Из этих растворов получены в твердом виде некоторые соединения семивалентных нептуния и плутония:  $[Co(NH_3)_6]NpO_5 \cdot 3H_2O$ ,  $[Pt(NH_3)_5 \cdot Cl]NpO_5$ ,  $Sr_3(NpO_5)_2 \cdot nH_2O$ ,  $Ba_3(NpO_5)_2 \cdot nH_2O$ ,  $Ba_3(PuO_5)_2 \cdot nH_2O$ .

Соединения нептуния (VII) имеют темно-зеленый, а плутония (VII) — коричневато-черный цвет. Они проявляют сильные окислительные свойства, в особенности семивалентный плутоний.

Окисление нептуния и плутония до семивалентного состояния можно провести не только озоном, но и гипохлоритом, гипобромитом, соединениями ксенона и другими активными окислителями, обязательно в сильно щелочной среде.

В последнее время метод носителей был применен для изучения валентных состояний наиболее короткоживущих дальних актинидов, которые использовались в индикаторных количествах или в виде одиночных атомов<sup>6</sup>. Двухвалентное состояние определялось по захвату с осадком  $BaSO_4$ , а трех- и четырехвалентное — экстракцией с помощью метилизобутилкетона или других растворителей. Опыты показали, что в водных растворах менделевий ( $Z=101$ ) находится в трехвалентной форме, но легко может быть восстановлен до двухвалентного состояния посредством цинковой пыли, двухвалентного хрома и других восстановителей. Этим менделевий отличается от своего формального лантанидного аналога — туния, для которого не известно двухвалентного состояния.

Элемент № 102 в азотнокислых растворах оказался исключительно в двухвалентной форме, и для перевода его в трехвалентное состояние требуется применение сильных окислителей. Здесь также наблюдается существенное отличие от свойств лантанидного аналога — иттербия.

Предварительные опыты, выполненные на небольшом числе атомов лоуренсия ( $Z=103$ ) позволили заключить, что этот элемент, по-видимому, оказывается устойчиво трехвалентным, хотя не исключена возможность реакций его восстановления или, наоборот, окисления. Лоуренсий заканчивает собой семейство актинидов и он должен был бы проявлять сходство с лютием, для которого характерна трехвалентность.

Наблюдаемое расхождение свойств лантанидов и актинидов, и в первую очередь проявляемой ими валентности, нельзя считать неожиданным. Оно вполне объяснимо с точки зрения периодического закона Д. И. Менделеева. В каждой группе периодической системы, по мере возрастания атомных номеров элементы — аналоги характеризуются определенным изменением своих физических и химических свойств. Это наблюдается не только для отдельных элементов, но и в случае их группировок. Примером могут служить величины ионизационных потенциалов (рис. 4).

Как известно, в каждом периоде системы Менделеева наибольшее значение ионизационного потенциала соответствует инертному газу, а наименьшее — щелочному элементу. Для тех и для других граничных элементов ионизационные потенциалы уменьшаются по мере роста атомных номеров, что связано, несомненно, с увеличением атомных радиусов в результате заполнения все более дальних электронных оболочек атомов. Существенно и то, что разница между ионизационными потенциалами инертного газа и щелочного элемента значительно сокращается при переходе к концу периодической системы. Это объясняет повышенную химическую активность тяжелых инертных газов — ксенона и радона, а также способность ближних и средних актинидов проявлять высокую и разнообразную валентность. Можно полагать, что дальние актиниды также будут давать соединения высокой валентности, хотя в обычных условиях для них наиболее характерна валентность 3 и 2.

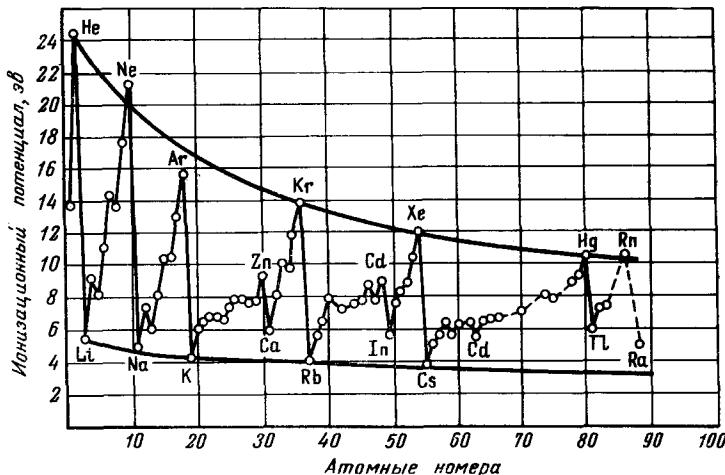


Рис. 4. Ионизационные потенциалы элементов (для первого электрона)

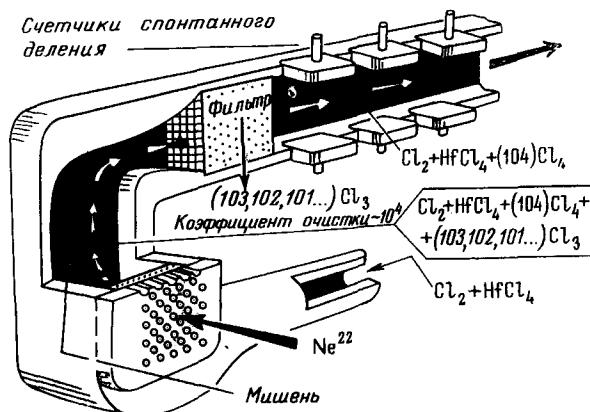


Рис. 5. Схема установки для определения валентного состояния элемента № 104

Большой интерес представляет валентность элемента № 104 — курчатовия. Он уже не относится к актинидам, должен быть аналогом гафния и проявлять валентность, равную 4. Звара с сотр.<sup>7</sup> в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) изящным методом показал,

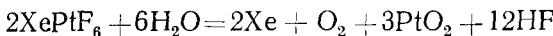
что валентность курчатовия действительно отличается от валентности лантанидов и дальних актинидов (рис. 5). Продукты ядерной реакции, ведущей к образованию ядер  $^{104}\text{Ku}^{260}$ , увлекаемые током азота и хлора с добавкой  $\text{HfCl}_4$  и  $\text{NbCl}_5$ , проходили через специальный фильтр, задерживающий при температуре  $350^\circ$  более трудно летучие хлориды лантанидов и элементов 101, 102, 103. После этого счетчики спонтанного деления обнаруживали по-прежнему элемент № 104, что свидетельствует о его отличии от лантанидов и актинидов.

Формально элемент № 105 должен быть аналогом tantalа, элемент № 106 — вольфрама и т. д. Однако, в соответствии с энергетическим сходством  $5f$ - и  $6d$ -электронов, можно ожидать, что ближние трансактиниды (с  $Z=104-106$ ) будут проявлять и аномально высокую валентность, наподобие элементов подгруппы меди, где повышенная валентность обусловлена близостью уровней энергии внешних  $s$ -,  $d$ -электронов.

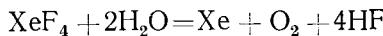
\* \* \*

Ценным вкладом в периодическую систему явилось изучение химических свойств элементов нулевой группы. В тридцатых годах, применяя метод сокристаллизации с гидратом сернистого газа,  $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Б. А. Никитин показал, что радон и некоторые другие инертные газы образуют шестиводные гидраты,  $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ne} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и т. п. Позднее он установил, что радон взаимодействует также с толуолом, парахлорфенолом и другими органическими веществами, давая соединения состава  $\text{Rn} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{Rn} \cdot 3\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$ , имеющие координационный характер.

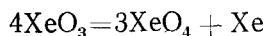
Первое соединение инертного газа ксенона, образованное за счет валентной связи, получил в 1962 г. Н. Бартлетт. Он установил, что шестифтористая платина  $\text{PtF}_6$ , являясь сильнейшим окислителем, способна окислять ксенон до соединения, имеющего формулу  $\text{Xe}^+ (\text{PtF}_6)^-$ . При действии воды оно гидролизуется:



После этого открытия другие авторы получили фтористое соединение ксенона  $\text{XeF}_4$  прямым взаимодействием фтора и ксенона при  $400^\circ$  с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. Тетрафторид ксенона устойчив при обычной температуре. Водой он гидролизуется:



Действием УФ лучей на смесь ксенона и фтора получен дифторид  $\text{XeF}_2$ . При избытке фтора, в условиях высокого давления ( $60-70$  ат) образуется также  $\text{XeF}_6$ . Это соединение, гидролизуясь водой, образует твердый нелетучий продукт, оказавшийся трехокисью ксенона  $\text{XeO}_3$ . Трехокись ксенона устойчива на свету и воздухе, но расплывается при доступе влаги.  $\text{XeO}_3$  при нагревании взрывает. Трехокись ксенона способна также к реакции диспропорционирования, в результате которой получается четырехокись ксенона:



Трехокиси ксенона отвечают соли  $\text{CsHXeO}_4$ ,  $\text{BaXeO}_4$ , называемые ксенонатами, а четырехокиси ксенона — перксенонаты ( $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и др.).

Ниже приведены сведения об известных в настоящее время простых соединениях ксенона:

Валентность			
2	4	6	8
XeF <sub>2</sub>	XeF <sub>4</sub>	XeF <sub>6</sub>	(XeF <sub>8</sub> )
XeCl <sub>2</sub>	XeF <sub>2</sub>	XeO <sub>2</sub>	XeO <sub>4</sub>
XeO	XeO <sub>2</sub>	XeO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	XeO <sub>3</sub>

Фториды ксенона — белые кристаллические вещества, разлагающиеся при нагревании. Они проявляют сильные окислительные свойства. Например, смесь XeF<sub>4</sub>+XeF<sub>6</sub> воспламеняет метиловый спирт и водный раствор аммиака, переводит двухвалентный марганец в марганцовую кислоту. При помощи фторидов ксенона удалось впервые приготовить соли бромной кислоты — перброматы.

Установлено взаимодействие радона с фтором. По-видимому, химические соединения радона будут наиболее прочны по сравнению с другими инертными газами. Однако высокая радиоактивность этого элемента затрудняет изучение его химии. Для криптона получено только одно соединение — KrF<sub>2</sub>, мало устойчивое при обычной температуре. Исходя из теоретических соображений, образование химических соединений аргоном, неоном и гелием мало вероятно.

\* \* \*

Уже в первые десятилетия после открытия периодического закона физические и химические свойства элементов и образуемых ими соединений начали сопоставлять с положением соответствующих элементов в периодической системе. В последние годы все больше внимания уделяется поискам количественных закономерностей в этой области. В качестве примера можно привести следующие работы.

Р. Сомайджулу и С. Палит (1957) изучали зависимость между температурой кипения различных галогенопроизводных и размерами входящих в их состав атомов. Оказалось, что температура кипения представителей определенного ряда галогенопроизводных, например соединений галогенов между собой, находится в линейной зависимости от площади поверхности атомов галогенов, вычисленной для данной молекулы. Температуру кипения можно рассчитать по формуле  $T_b = a \sum R_c^2 + b$ , где  $T_b$  — температура кипения ( $^{\circ}$ К);  $R_c$  — ковалентные радиусы атомов галогенов в молекуле;  $a$  и  $b$  — константы.

На рис. 6 показана применимость данной формулы для определения температуры кипения соединений галогенов между собой типа  $X_2$ , а на рис. 7 — для четырех рядов галогенпроизводных различных типов.

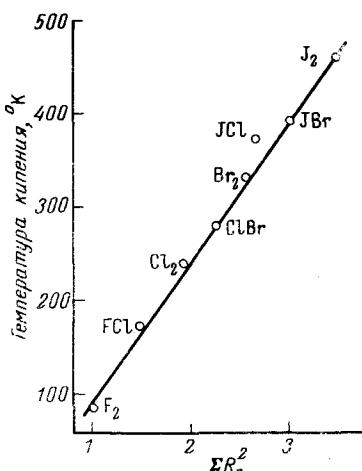


Рис. 6. Зависимость температуры кипения двухатомных межгалоидных соединений от величин ковалентных радиусов атомов галогенов

кипения соединений галогенов между собой типа  $X_2$ , а на рис. 7 — для температуры кипения четырех рядов галогенпроизводных различных типов.

З. Сабо и Б. Лакатош (1952) высказали мнение, что физические свойства свободных элементов (температуры плавления и кипения, теплота сублимации) зависят не только от величины атомных номеров, но и от тонкого распределения электронов по *s*-, *p*- и *d*-подуровням. Это при-

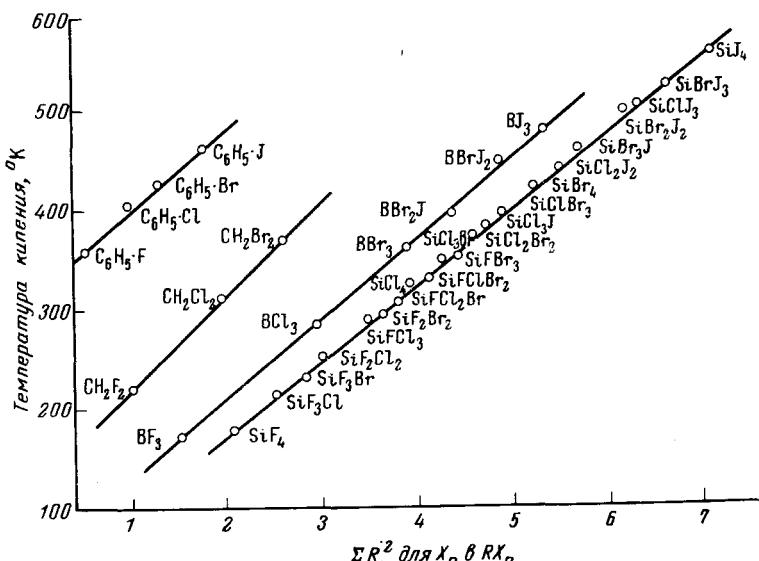


Рис. 7. Зависимость температуры кипения различных галогенидов от величин ковалентных радиусов атомов галогенов

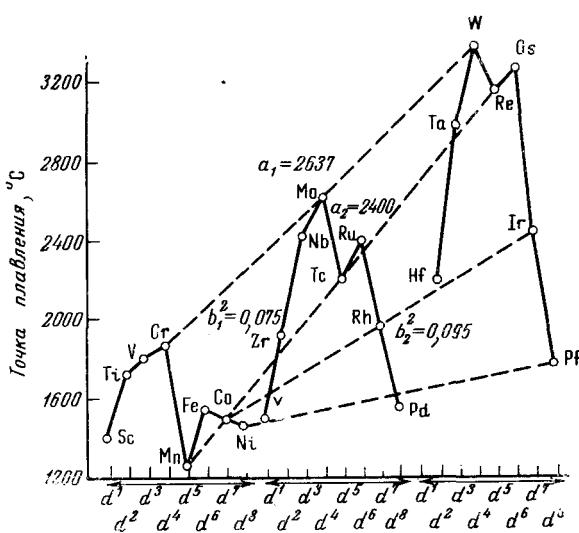


Рис. 8. Температура плавления d-элементов

водит к дополнительной периодичности внутри каждого периода системы Менделеева. На рис. 8 подобное явление показано для температуры плавления переходных элементов трех больших периодов. Точки, соединяющие температуру плавления элементов-аналогов, оказываются, как правило, на прямых линиях. Сабо и Лакатош предложили уравнения для

расчета температуры плавления элементов:

$$T = a_1 e^{-b_1^2(d-4)^2} + a' e^{-b'^2(d-5)^2} (n - n_5), \text{ если } d \leq 5$$

или

$$T = a_2 e^{-b_2^2(d-6)^2} + a' e^{-b''^2(d-5)^2} (n - n_5), \text{ если } d \geq 5$$

где  $T$  — температура плавления;  $a_1, a_2, b_1, b_2$  — константы периодической кривой;  $a', b', b''$  — константы функции наклона кривой;  $n$  — главное квантовое число;  $d$  — число  $d$ -электронов, если весь расчет выводится из свойств элементов пятого периода ( $n_5$ ). Расчетные величины отличались от экспериментальных в среднем на 4%.

Ан. Н. Несмиянов и Н. Э. Хандамирова (1960) нашли количественные соотношения между теплотой сублимации элементов ( $\Delta H_{298}^0$ ) и их положением в периодической системе. Рассматривая энергию связи решетки твердого тела как функцию двух основных параметров — межатомного расстояния  $r$  и атомного веса  $A$ , авторы установили, что величины  $\frac{\Delta H_{298}^0 \cdot A}{r}$  зависят линейно от атомного веса в пределах каждой

подгруппы периодической системы. Пользуясь соответствующими графиками, можно вычислять теплоту сублимации. В большинстве случаев найдено удовлетворительное совпадение рассчитанных величин с экспериментальными. Отклонение наблюдается в подгруппах меди и цинка, что объясено проникновением  $s$ -электронов под экран  $d$ -электронов и связанным с этим относительным уменьшением размеров атомов.

\* \* \*

К столетнему юбилею периодического закона выявилось все многообразие его применений в химии, физике и ряде смежных с ними областей знания. Он не только дал объяснение многим известным фактам, но позволил предугадать новые, часто неожиданные, явления. Однако достигнутые успехи не означают исчерпания возможностей периодического закона. Как путеводная звезда он всегда будет указывать естествоиспытателям путь к новым открытиям, а имя его автора, великого русского ученого Дмитрия Менделеева, навечно внесено в золотые скрижали современной науки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, ЖРХО, 1, 60 (1869).
2. Д. И. Менделеев, Избр. соч. т. II, «Периодический закон» 1. ОНТИ — ГХТИ, Л., 1934.
3. Д. И. Менделеев, ЖРХО, 3, 25 (1871).
4. Г. Хевеши, Редкие земли с точки зрения строения атома, НХТИ, 1929.
5. Г. Сиборг, Дж. Кац, Химия актинидных элементов, Атомиздат, 1960.
6. G. T. Seaborg, Annual Review of Nuclear Science, 18, 53 (1968).
7. И. Звара, 155th ACS National Meeting, April 1—5, 1968, Division of Nuclear Chemistry and Technology, Preprints, Paper N-53.