

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

АВГУСТ — 1969 г.

ТОМ XXXVIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546(092)

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ И ЕГО ОТКРЫТИЕ

В. Н. Кондратьев

В 1969 году ученые многих стран отмечают столетие со дня открытия Д. И. Менделеевым периодического закона химических элементов. Значение этого открытия для развития химии, физики и смежных наук, для развития промышленности и сельского хозяйства трудно переоценить. Невозможно представить себе современную нам науку и технику без периодического закона, который является путеводной нитью в нашей теории и практике.

Открытие Менделеевым периодического закона не было случайностью. Менделеев, как и многие ученые, с именем которых связано то или иное научное открытие, имел своих предшественников. На примере открытия периодического закона особенно наглядно проявляется та преемственность в научном мышлении, которая характерна для всех наук и всех времен.

Для того чтобы понять то состояние химии, которое создалось ко времени открытия периодического закона, нужно вспомнить о великой химической революции, связанной с именем выдающегося французского ученого Лавуазье. Ко времени Лавуазье в химии накопилось большое количество фактов, требующих систематизации и осмысливания. Изучив опыт своих предшественников, опираясь на опыт своих современников и свои собственные опыты, Лавуазье создал човую систему в химии, полностью исключавшую общепризнанную до него гипотезу о флогистоне. В «Элементарном курсе химии», написанном в 1789 г., Лавуазье приводит перечень «простых веществ», лежащий в основе введенной им номенклатуры в химии. Среди этих простых веществ Лавуазье выделяет «элементы», которым он дает определение как простых, неразлагаемых химическим анализом веществ. В частности, к числу элементов Лавуазье относит открытые им кислород, азот и водород. Лавуазье отдает себе полный отчет в том, что введенное им понятие «простое вещество — элемент» является в известном смысле условным, так как, как замечает Лавуазье в своем курсе химии, «данное вещество есть теперешний предел химического анализа», потому что «при современном состоянии наших знаний анализ не может дальше разделить его».

Действительно, все последующее развитие аналитической химии, обогащавшейся новыми методами (здесь в первую очередь нужно назвать

газовый анализ, электролиз, спектральный анализ) характеризуется разделением ряда простых веществ Лавуазье на уже неделимые дальше элементы. Большое число новых элементов было открыто уже в первую четверть XIX века. В это время из щелочных металлов были открыты литий, натрий и калий, были открыты галогены — фтор, хлор и иод, в начале XIX века были открыты металлы платиновой группы — палладий, родий, осмий, иридий и рутений (сама платина была открыта в XVIII веке), ряд щелочных и щелочноземельных элементов и многие другие элементы. С их открытием связаны имена таких выдающихся ученых, как Берцелиус, Гей Льюссак, Дэви и многие другие — химики и физики учеными разных стран: англичане, французы, немцы, голландцы, шведы, русские и др.

С открытием большого числа элементов возникла необходимость в их обозначениях. Символы элементов, сохранившиеся до нашего времени, были предложены Берцелиусом в 1813 г.

В уточнении понятия элемента большую роль сыграла атомистическая теория Дальтона (1803 г.), опубликованная им в 1808 г. в двухтомнике «Новая система химической философии». Одно из положений теории Дальтона гласит, что «каждый химический элемент состоит из присущих только ему простых атомов, отличных от атомов каждого другого элемента». При помощи введенных им знаков Дальтон изображал молекулы различных соединений (молекулы он называл сложными атомами) формулами, которые иногда носили и количественный характер. Так, например, молекулу углекислоты он обозначал формулой, состоящей из трех шариков — двух белых (изображавших атомы кислорода) по краям и одного черного (изображавшего атом углерода) между ними. Это были первые количественные формулы в химии.

Параллельно с открытием новых элементов шли исследования химических и физических свойств элементов и их соединений. Для определения строения различных веществ необходимо было знать их количественный состав из элементов. Количественное изучение состава химических веществ первый начал Бергман в Швеции еще в 1770 г. Исключительно большое значение количественному анализу веществ придавал Лавуазье, которому, а также французской школе химиков, как и химикам других стран, принадлежит большое количество разработанных новых приемов точного количественного анализа. В основе количественного изучения химических веществ лежит закон постоянства их состава. Французским химиком Прустом, который много занимался получением химически чистых веществ и их анализом, это положение было сформулировано в следующих словах: «Природа, даже через посредство людей, никогда не производит соединения иначе, как с весами в руках, — по весу и по мере». С течением времени методы количественного анализа, естественно, совершенствовались, их точность повышалась.

Большое внимание уделялось изучению химических свойств элементов. Исследования состава химических веществ привели к представлению о том, что все вещества образуются путем замещения одних атомов или групп атомов другими. Впервые эта мысль была высказана Дюма и Реньо в 1840 г. и далее развита Жераром и Кекуле. Из нее следовало, что атом каждого элемента обладает определенной «емкостью», т. е. способен замещать или присоединять лишь вполне определенное число других атомов. Этот вывод был сделан английским химиком Франкландом в 1848—1852 гг. Количественная мера емкости характеризуется валентностью атома — термином, введенным Вихельгаусом в 1868 г.

Еще в конце XVIII и начале XIX века, т. е. задолго до этого было показано, что химические элементы соединяются между собою в определен-

ленных весовых отношениях, что уже само по себе свидетельствовало о постоянстве химических веществ. В результате анализа кислородных соединений были определены количества различных элементов, присоединяющихся к одному и тому же количеству кислорода. Эти величины Волластон назвал химическими эквивалентами (1814 г.). Большая заслуга в точном определении весовых отношений и химических эквивалентов элементов принадлежит Берцелиусу и Рихтеру. Новые возможности измерений химических эквивалентов открылись в результате работ Фарадея по количественному изучению явления электролиза. Измеренные им количества различных элементов, при прохождении одного и того же тока через раствор электролита, отнесенные к количеству одного из элементов, Фарадей назвал электрохимическими эквивалентами. Последние оказались тождественными химическим эквивалентам. С введением понятия валентности было установлено, что эти величины представляют собою отношения атомного веса к валентности элемента.

Точность определения весовых отношений элементов позволила Берцелиусу с той же точностью определить атомные веса многих известных в его время элементов. Здесь нужно также назвать бельгийского химика Стаса, на основании своих измерений химических эквивалентов определившего с большой точностью атомные веса кислорода, серебра, азота, серы, хлора, брома, иода, калия, натрия, лития, свинца, углерода. Большую роль в точном определении атомных весов газообразных тел сыграл далее постулат Авогадро. Уточнения атомных весов ряда элементов на основании этого постулата принадлежат Канниццаро, который в пятидесятых годах XIX столетия определил атомные веса водорода, кислорода, хлора и других элементов. Упомянем еще работы Дюлонга и Пти 1819 г., которые нашли, что произведение теплоемкости твердого элемента на его атомный вес является величиной постоянной (закон Дюлонга и Пти). На основании закона Дюлонга и Пти Реньо нашел впервые правильные атомные веса висмута, серебра, калия и натрия, Канниццаро определил атомный вес меди и других элементов.

В результате титанической работы большого числа химиков и физиков разных стран и народов вместо 35 простых тел Лавуазье (1789 г.), из которых элементами в точном значении этого слова можно назвать не более 20, к 1869 г. насчитывалось 64 элемента; для большей части этих элементов были известны с достаточной точностью их атомные веса, их химические и некоторые физические свойства. Возникла необходимость систематизировать весь этот накопленный материал.

Первая попытка такого рода принадлежит Деберейнеру, который еще в 1829 г. обратил внимание на то, что некоторые сходные по их химическим свойствам элементы можно сгруппировать в тройки (триады). Таковы триады: хлор, бром, иод; литий, натрий, калий; кальций, стронций, барий. Вместе с тем, в каждой такой триаде наблюдается некоторая закономерность в отношении атомных весов, входящих в данную триаду элементов. А именно, атомный вес среднего в триаде элемента оказывается приблизительно равным среднему арифметическому из атомных весов крайних элементов. В 1851 г. некоторое внимание триадам Деберейнера уделил Дюма.

В 1850 г. Петтенкофер опубликовал таблицу эквивалентных весов восемнадцати элементов, размещенных в пять групп, состоящих из сходных по своим химическим свойствам элементов. Три из этих групп включают элементы, входившие в триады Деберейнера, однако они состоят уже из четырех элементов, например, группа — кислород, сера, селен, теллур. Петтенкофер также отмечает то обстоятельство, что разность эквивалентных весов в каждой группе оказывается приблизительно крат-

ной целому числу. В группах лития, магния и кислорода это число равно 8. Аналогичные группы элементов фигурируют также у Дюма (1851 г.). В 1857 г. появилась таблица Ленссена, в которой он все известные в то время элементы совершенно формально группирует в триады, вследствие чего в некоторых триадах оказываются столь несходные по своим химическим свойствам элементы, как, например, кислород, азот и углерод. В 1862 г. де Шанкурута разместил все элементы в порядке возрастания атомного веса на винтовой линии, опоясывавшей цилиндр, окружность которого он разделил на 16 равных частей. При этом некоторые сходные между собою элементы оказались расположеными один над другим, на одной вертикальной линии, что, однако, имело место далеко не всегда. Де Шанкурута при этом исходил из гипотезы, что свойства элементов изменяются периодически и что каждый период содержит 16 элементов.

В своей книге «Современные теории химии и их значение для химической статики», вышедшей в 1864 г., пользуясь новыми, уточненными атомными весами, Лотар Мейер, приводит три таблицы, в которых сгруппированы элементы с одинаковой валентностью (или значностью, как Мейер называл валентность), т. е. с одинаковыми химическими свойствами в каждой группе и с приблизительно постоянной разностью атомных весов элементов. Первая таблица содержит четырехвалентные элементы от углерода до свинца, трехвалентные — от азота до висмута, двухвалентные — от кислорода до теллура, одновалентные — от фтора до иода, одновалентные металлы — от лития до цезия (в эту группу у Мейера входит также таллий, которого он ошибочно причислил к одновалентным металлам) и двухвалентные металлы — от бериллия до бария. Во второй таблице Мейер приводит четырехвалентные титан, цирконий и tantal и шестивалентные молибден, ванадий и вольфрам. В третьей таблице — четырехвалентные марганец, железо, рутений, платина, никель, родий, иридий, кобальт, палладий и осмий, двухвалентные — цинк, кадмий и ртуть и без указания валентности — медь, серебро и золото. При этом Мейер пишет: «Нельзя сомневаться, что имеется некоторая закономерность в численных величинах атомных весов...», не пытаясь вскрыть эту закономерность. В том же 1864 г. Одлинг в своем руководстве по химии приводит таблицу элементов также с новыми атомными числами, не указывая на принцип размещения элементов в таблице и замечая только, что «правильные арифметические отношения, представляемые атомными весами, слишком многочисленны и слишком ясны, чтобы не зависеть от какого-то неизвестного закона». Наконец, следует еще указать на таблицу Ньюлендса, составленную им в 1866 г., в которой элементы размещаются в порядке возрастания атомных весов по восемь в каждой строке. Ньюлендс, назвавший свою таблицу «законом октав», отмечает периодическую повторяемость свойств элементов. Вместе с тем в таблице Ньюлендса бросается в глаза ряд несоответствий, например, в одной группе оказываются такие несходные по их свойствам элементы, как водород, фтор, кобальт.

Таким образом, мы видим, что к 1869 г. имелось уже много попыток систематизировать все известные в то время химические элементы. Все эти попытки были известны Менделееву, который делил их на искусственные, т. е. формальные, и естественные. К первым он относил такие как, например, октавы Ньюлендса. Естественными Менделеев называл те таблицы, которые строились на основе химических и других свойств элементов. Этот единственно правильный принцип Менделеев положил в основу созданной им системы элементов, которую он недаром назвал естественной.

В отличие от своих предшественников, за частными закономерностями, подмеченными для отдельных групп элементов, не видевших общего закона, о существовании которого некоторые из них лишь высказывали смутные догадки, Менделеев с самого начала поставил перед собой задачу найти общую закономерность, характерную для системы элементов в целом. В статье «К вопросу о системе элементов» Менделеев писал: «За немногими исключениями я принял те же группы аналогичных элементов, что и мои предшественники, но поставил целью изучить закономерности во взаимоотношении групп. Тем самым я пришел к ... общему принципу, который приложим ко всем элементам и охватывает многие прежде высказанные аналогии, но допускает еще и такие следствия, которые раньше были невозможны». Выступая в Английском химическом обществе в 1889 г., Менделеев говорил, что его предшественники де Шанкуртуа и Ньюлендс были «впереди всех на дороге к периодическому закону, и им недоставало только решимости поставить дело на подобающую ему высоту, с которой видны рефлексы закона на факты». Дело здесь, конечно, не в том, что одни были нерешительны, а другой проявил смелость и настойчивость. Открытие периодического закона явилось итогом всей предшествовавшей научной деятельности Менделеева. По словам его сотрудницы Озаровской на ее вопрос о том, как ему пришла в голову его периодическая система, Менделеев ответил: «я над ней, может быть, дважды лег думал».

По поводу одной из первых своих научных работ «Об изоморфизме в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу», представленной в качестве кандидатской диссертации по окончании Главного педагогического института в Петербурге в 1855 году, Менделеев писал: «Составление этой диссертации вовлекло меня более всего в изучение химических отношений. Этим она определила много».

В том, что Менделеев первый увидел в периодической системе элементов закономерность исключительно большого значения для развития науки, исключительную роль сыграли особенности научного мировоззрения Менделеева, широта его взглядов и интересов. Характеризуя Менделеева как ученого необычайно широкого профиля, в своем очерке о жизни и деятельности Менделеева Л. А. Чугаев писал: «Менделеев... умел быть философом в химии, в физике и в других отраслях естествознания, которых ему приходилось касаться, и естествоиспытателем в проблемах философии, экономики и социологии». Далее Чугаев пишет, что «стремясь учесть физические условия и факторы химических процессов, неизменно Менделеев углубляется в изучение вопросов, стоящих на границе между химией и физикой; его занимают вопросы о растворах и об изоморфизме, капиллярные явления, изменения состояния вещества и, в частности, изменение объема газов от давления и температуры. Работа над разреженными газами развертывает перед ним широкие перспективы возможных приложений в области метеорологии; у него возникает стремление проникнуть в условия, господствующие в высших слоях атмосферы; возникает замечательная работа о сопротивлении жидкостей, тесно связанная с задачами воздухоплавания, и т. д.» И далее: «При таком широком размахе мысли и разносторонней деятельности Менделеева все, что выходило из-под его пера, было в то же время глубоко продумано и тщательно проработано. Это становилось возможным только благодаря его необычайной трудоспособности, позволившей ему проводить за работой целые ночи, едва уделяя несколько часов на отдых».

Изучая капиллярные явления, Менделеев открывает критическую температуру, которую он назвал «температурой абсолютного кипения». Работы Менделеева в области сжимаемости жидкостей, в области растворов

ров, исследования аммиачно-металлических соединений и тионовых кислот и многие другие его работы неизменно являлись новым словом в науке. О широте научных взглядов и интересов Менделеева можно судить на основании его работ по топливам, по технологии нефти, по взрывчатым веществам, по работам в области металлургии, метрологии, сельского хозяйства и многим другим.

Д. И. Менделеев родился в 1834 г. в семье директора Тобольской гимназии. В 1841 г. поступил в гимназию, которую окончил в 1849 г. и в 1850 г. был принят в Главный педагогический институт в Петербурге. Институт Менделеев окончил в 1855 г. с золотой медалью и был назначен преподавателем естественных наук в Симферополь, откуда (в связи с тем, что по случаю крымской войны школа в Симферополе была закрыта) переехал в Одессу. В конце 1856 г. Менделеев возвращается в Петербург, где он, получив степень магистра и защитив диссертацию на звание приват-доцента, в 1857—1858 годах начал преподавание органической химии в Петербургском университете. В январе 1859 г. Менделеев командируется на два года за границу, в Гейдельберг, откуда он вернулся в 1861 г. Находясь за границей, Менделеев участвовал в работах знаменитого Международного съезда химиков в Карлсруэ в 1860 г. По возвращении в Россию, Менделеев продолжает чтение лекций в университете. В 1861 г. он издает свой труд «Органическая химия», который явился первым русским учебником органической химии. В 1864 г. Менделеев избирается профессором Петербургского технологического института по кафедре химии. В 1865 г. он защитил диссертацию на степень доктора на тему «О соединении спирта с водой» и в конце этого года был утвержден профессором Петербургского университета по кафедре технической химии. В 1867 г. он занял кафедру общей химии.

В 1876 г. Менделеев был избран членом-корреспондентом Петербургской Академии Наук. Он был почетным членом пяти русских университетов. Менделееву были также присвоены почетные ученыe степени Кембриджского, Оксфордского и ряда других старейших университетов Европы. Он был избран членом Лондонского королевского общества, Римской, Парижской, Берлинской и других Академий Наук и почетным членом многих научных обществ. В 1896 г. Менделеев возглавил Главную палату мер и весов в Петербурге. Умер Менделеев в Петербурге в 1907 г.

В существовании периодического закона убеждала Менделеева периодичность химических свойств элементов, которая была им наглядно представлена в его Естественной системе элементов 1870 г. в виде формул высших окислов и водородных соединений элементов, закономерности в соотношениях атомных весов элементов в каждой группе химических аналогов, периодичности в изменении удельных весов и атомных объемов, в свойствах различных соединений элементов и ряде других их особенностей.

Будучи глубоко убежденным в объективной правильности периодического закона и его исключительном научном и практическом значении, Менделеев приложил немало усилий к тому, чтобы как можно скорее сделать его достоянием широкой науки. Менделеев писал: «Каждый закон природы получает научное значение только лишь в случае, если он, так сказать, допускает практические следствия, т. е. такие логические выводы, которые объясняют необъясненное и указывают на неизвестные до этого явления, и особенно, если закон приводит к предсказаниям, которые могут быть проверены опытом».

На основании периодического закона Менделеевым были предсказаны существование и свойства многих неизвестных тогда элементов. Первыми из предсказанных им элементов были открытый Лекок

де Буабодраном во Франции в 1875 г., скандий, открытый Нильсоном в Швеции в 1880 г., и германий, открытый Винклером в Германии в 1886 г. Открытие этих элементов явилось торжеством периодического закона, и многих первоначально сомневавшихся в общности и правильности закона Менделеева привело в число его сторонников.

Та же убежденность в справедливости периодического закона позволила Менделееву изменить атомные веса ряда элементов. Так, например, Менделеев указал, что, согласно его периодической системе, уран должен быть шестивалентным, а не трехвалентным, как это принималось до него, и, следовательно, атомный вес урана должен быть 240, а не 120. Так же был исправлен атомный вес индия с принимавшегося ранее 75 на 113. Как известно, атомные веса урана и индия равны соответственно 238,07 и 114,82.

С течением времени исправлялись и уточнялись атомные веса элементов, постепенно открывались новые элементы, предсказанные Менделеевым и отмеченные черточками в пустовавших клетках его таблицы. Некоторые из этих элементов были открыты уже много лет спустя после смерти Менделеева в 1907 г. Так, рений (двимарганец Менделеева) открыли В. и И. Ноддак, Таке и Берг в 1925 г., франций (экацезий) — Пере в 1939 г.

Менделеевым, естественно, не могла быть предсказана группа благородных газов ввиду характерной для нее химической инертности. В 1894 г. Рэлеем и Ремсеем в Англии был открыт аргон, в следующем 1895 г. Ремсей открыл гелий, который еще в 1868 г. Жансеном и Локиером был открыт в атмосфере солнца по его спектру. Будучи убежденным в том, что гелий и аргон являются химическими аналогами, не сходными ни с одним известным элементом по их химическим свойствам и поэтому должны составлять отдельную группу в таблице Менделеева, Ремсей на основе количественных соотношений между атомными весами элементов каждой группы в 1897 г. предсказал существование других элементов группы гелия с атомными весами $4(\text{гелий}) + 16 = 20$, $40(\text{аргон}) + 44 = 84$ и $84 + 44 = 128$, которые и были им вместе с его ассистентом Траверсом открыты в атмосферном воздухе. Новые, как их называл Ремсей, редкие газы имели атомные веса 20,18 (неон), 83,7 (криптон) и 130,2 (ксенон). Группу редких элементов Менделеев включил в свою таблицу в виде нулевой группы.

Однако ни создание новых групп, ни уточнения атомных весов не могли устранить тех, правда, немногих исключений, которые наблюдались в распределении элементов в таблице Менделеева. А именно, при расположении элементов в порядке возрастания атомных весов Менделеев должен был допустить следующие исключения: калий с атомным весом 39,10 был помещен после аргона с атомным весом 39,94, никель (58,69) после кобальта (58, 93) и иод (126,93) после теллура (127,61). Кроме этих исключений Менделеев встретил трудности в размещении редкоземельных элементов (лантанидов). «Для некоторых редких металлов», писал он восьмом издании «Основ химии», «с формою окислов R_2O_3 нет места в третьей группе периодической системы... Тут мое личное мнение еще ни на чем не остановилось и тут я вижу одну из труднейших задач, представляемых периодической законностью».

Эти и аналогичные трудности (особенно трудности в размещении актинидов) при жизни Менделеева не были и не могли быть преодолены, так как во времена Менделеева никакой другой надежной характеристики элемента кроме атомного веса не было.

Через несколько лет после смерти Менделеева, его периодический закон нашел союзника, в теории строения атома, бурное развитие которой

началось с 1911 г., когда Резерфорд открыл ядро атома. Следующий крупный шаг на пути познания строения атома и установления связи между строением атома и периодическим законом был сделан Мозли в 1913 г. В результате изучения рентгеновских спектров различных элементов Мозли установил простую связь между длиной волны определенных линий характеристических рентгеновских спектров элементов и их порядковым номером, который Мозли правильно отождествлял с зарядом ядра, выраженным в единицах элементарного заряда. Правильность этого заключения была несколько позже установлена уже в первых опытах по рассеянию альфа-частиц, осуществленных Чадвиком в лаборатории Резерфорда. Эти опыты дали для заряда ядер атомов меди, серебра и платины значения (29,3, 43,3 и 77,4), в пределах погрешности измерений совпадающие с порядковыми номерами этих элементов в таблице Менделеева (соответственно равными 29, 47 и 78). Из этих, а также из позднейших опытов следовало, что заряд ядра всегда равен порядковому номеру элемента в периодической системе.

Существенно также отметить, что опыты Баркла и других по рассеянию рентгеновских лучей различными элементами показали, что для всех изученных легких элементов заряд ядра оказывается равным половине атомного веса. Если считать разность между половиной атомного веса и порядковым номером элемента, равную или меньшую 0,5, несущественной, то с такой точностью равенство половины атомного веса порядковому номеру сохраняется от гелия до аргона и только начиная с аргона атомный вес все больше и больше опережает атомный или порядковый номер элемента. Однако размещение элементов в периодической таблице по их атомному весу, как это делали Менделеев и его предшественники, т. е. до того, как стали известны порядковые номера и их физический смысл, получило теоретическое обоснование только для первых трех периодов периодической системы. Для системы же в целом с открытием атомных номеров и развитием теории атома периодический закон получил новую окончательную формулировку: свойства химических элементов изменяются периодически с их порядковым номером или атомным числом.

Если теория строения атома явилась союзником периодического закона, то периодическая система со своей стороны сыграла исключительно большую роль в разработке теории атома. Более того, сам вопрос о строении атомов встал в порядок дня только после того, как был открыт периодический закон химических элементов. Однако «кирпичи», из которых можно было строить атом, стали известны науке только почти 30 лет спустя после открытия периодической системы элементов. Понятие элементарного электрического заряда впервые четко было сформулировано Гельмгольцем в 1881 г., но сам электрон — один из этих «кирпичей» был открыт только в 1897 г. Дж. Дж. Томсоном. Другой «кирпич» — атомное ядро, как уже об этом сказано выше, было открыто Резерфордом в 1911 г. К этому следует добавить, что вслед за открытием радиоактивности (Беккерель, 1896 г.) и образования гелия при распаде радия (Ремсей и Содди, 1903 г.) стал очевидным факт взаимопревращаемости одних элементов в другие, утверждая тем самым генетическую взаимосвязь элементов, их взаимное родство. В 1913 г. Нильс Бор создал теорию атома водорода. Атом водорода с его электронными уровнями в известном смысле оказался прообразом всех элементов периодической системы. В 1924 г. Борюм и Гейзенбергом теория атома водорода была распространена на атомы щелочных металлов. В 1926 г. Гейзенберг на основе квантовой механики решил задачу атома гелия, на протяжении 1926—1930 гг. была решена теоретическая задача атома с любым числом электронов.

Для выяснения структуры электронной оболочки атомов, определяющей их физические и химические свойства, решающее значение имел принцип Паули (1925 г.), согласно которому в атоме не может быть больше одного электрона, характеризующегося четырьмя независимыми квантовыми числами n , которое может принимать значения 1, 2, 3, 4 и т. д., делящиеся положение электрона в атоме. Этот набор квантовых чисел вместе с принципом Паули и положением, что основное состояние каждого атома является состоянием с наименьшей энергией, дает физическое обоснование периодической системы элементов. Из устанавливаемых в квантовой теории атома значений и соотношения квантовых чисел и принципа Паули следует, что при заданном значении так называемого главного квантового числа n , которое может принимать значения 1, 2, 3, 4, и т. д., максимальное число электронов в атоме не может превысить величину $2n^2$, т. е. 2, 8, 18, 32 и т. д. Эти электроны образуют замкнутую электронную группу атома и распределяются между подгруппами с максимальным числом электронов в каждой подгруппе, равным $2(2l+1)$, где квантовое число l принимает значения 0, 1, 2, ... ($n-1$). Электроны с квантовыми числами $l=0, 1, 2, 3$ и т. д. называются соответственно s -, p -, d -, f -и т. д. электронами.

Из приведенных формул следует, что одноквантовая группа атома ($n=1$) содержит два s -электрона. Эта группа не может вместить больше двух электронов и является поэтому замкнутой электронной группой, которая впервые осуществляется в атоме гелия и не меняется затем на протяжении всей таблицы Менделеева. В двухквантовой группе наряду с двумя s -электронами могут вместиться еще шесть p -электронов. Таким путем мы получаем вторую замкнутую восьмиэлектронную группу, которая после своего завершения в неоне, как и одноквантовая группа, остается замкнутой на всем протяжении таблицы Менделеева. Следующая трехквантовая группа содержит максимум 18 электронов: два s -электрона, 6 p -электронов и 10 d -электронов. Опыт показывает, что максимальное число электронов 18 имеют лишь более тяжелые элементы, начиная с меди (порядковый номер 29). В случае же трех более легких элементов аргона, калия и кальция (порядковые номера 18, 19 и 20) уже неполная восьмиэлектронная третья группа обнаруживает свойства замкнутой группы, на что указывают химические и физические свойства атома Ar и ионов K^+ и Ca^{2+} .

Этот и подобные факты находят следующее объяснение. При переходе от элемента с атомным номером N к следующему более тяжелому элементу $N+1$, т. е. при увеличении заряда ядра и числа электронов на единицу, $(N+1)$ -й электрон занимает уровень, которому отвечает наименьшая возможная энергия. Из наблюдающейся на опыте последовательности заполнения электронных уровней первых 20 элементов (кончая Ca) следует, что 19-й электрон калия и 20-й электрон кальция оказываются не d --, а s -электронами, т. е. помещаются в четырехквантовой группе, которой отвечает наименьшая энергия, что следует также и из статистической модели атомов K и Ca. И только, с следующего элемента скандия (порядковый номер 21) начинает заполняться d -подгруппа трехквантовой группы, завершающаяся, как уже отмечено выше, у меди. Неравномерностью заполнения этой подгруппы, каждый раз обусловленной минимумом энергии атома, и объясняются все те аномалии, которые наблюдаются в свойствах элементов от скандия до меди. Такая же неравномерность заполнения электронных подгрупп является причиной аномалий элементов от иттрия до палладия, аномалий в группе редких земель — от 58-го элемента церия до 70-го иттербия, у которого впервые замыкается 32-х электронная группа с $n=4$, и в группе тяжелых элементов, начиная с актиния ($N=89$).

Существенное значение для понимания строения системы элементов и соотношений между атомным весом и атомным номером элементов имели открытие изотопов и разгадка строения атомных ядер. С проблемой изотопов наука впервые столкнулась после того, как были открыты радиоактивные элементы — продукты радиоактивного распада урана и тория, число которых превышало число свободных мест (клеток) в таблице Менделеева. Ничего не оставалось другого, как поместить элементы с одинаковыми химическими свойствами, но с различающимися атомными весами, в одну клетку. Такие разновидности элемента в 1910 г. Содди назвал изотопами. Любопытно отметить, что мысль о возможности существования изотопов проскальзывала в высказываниях ряда ученых XIX века. Так, например, Бутлеров на заседании Русского Физико-Химического Общества в 1881 г. говорил: ...«Приближение величины большинства атомных весов к целым числам таково, что едва ли возможно его считать случайным. Нельзя ли предположить, что атомные веса, при некоторых условиях, могли бы действительно оказаться выражаемыми целыми числами (по отношению к $H=1$), т. е. что атомные веса представляют величины, способные, при некоторых условиях, изменяться в некоторых пределах?» Явление изотопии оказалось свойственным не только радиоактивным элементам. Уже в 1912 г. Дж. Дж. Томсон нашел, что существуют две разновидности атомов неона с атомными весами 20 и 22. Теперь мы знаем, что каждый элемент состоит из некоторого числа стабильных и радиоактивных изотопов.

Известно также, что наряду с изотопами существуют изобары — изотопы различных элементов, имеющие, однако, одинаковый атомный вес. Факт существования изобаров особенно наглядно показывает, что не атомный вес, а порядковый номер элемента, т. е. заряд ядра и, следовательно, число электронов в атоме определяет химические и другие свойства элемента. В частности, химические свойства элементов, согласно теории атома, определяются внешними электронами атома и их энергией. Периодичность химических и других свойств элементов является прямым следствием периодичности в расположении групп и подгрупп «электронной оболочки» атомов.

Остается еще сказать, что явление изотопии сыграло большую роль в создании теории атомного ядра, которая, в свою очередь, имела большое значение для истолкования особенностей структуры периодической системы элементов, в частности, соотношения между атомным весом и атомным номером элементов. Между нуклонами — составными частями ядра — протонами и нейtronами действуют ядерные силы, при известном соотношении между числом протонов и нейtronов, связывающие их в единое целое — в ядро атома. Однако кроме сил притяжения между протонами в ядре действуют кулоновские силы отталкивания, которые делают ядро менее прочным. При небольшом числе протонов в ядре ввиду того, что ядерные силы в несколько раз превышают кулоновские силы отталкивания, ядро может оказаться устойчивым даже при избытке протонов. Таково ядро легкого изотопа гелия ^3He , состоящего из одного нейтрона и двух протонов. Однако изотопы всех следующих за гелием элементов при избытке протонов над нейtronами оказываются неустойчивыми, чем и объясняется тот факт, что по мере увеличения атомного номера элемента, т. е. числа протонов, число нейtronов в ядре его устойчивых изотопов все больше и больше превышает число протонов.

Таким образом, мы видим, что теория строения атома, его электронной оболочки и его ядра, явилась тем физическим основанием, на котором покончилась периодическая система элементов. В свете теории атома отпали все те трудности по размещению элементов в системе и те противо-

речия, которые встали на пути построения системы на первом ее этапе. В настоящее время периодическая система химических элементов является тем незыблемым фундаментом, на котором зиждется вся наша наука, той путеводной звездой, которая освещает путь науки в будущее.

Роль периодического закона в развитии науки Менделееву была совершенно очевидной уже в первые годы существования его системы элементов. В своем докладе Английскому химическому обществу в 1889 г. периодический закон он назвал «инструментом мысли» и говорил, что «Периодический закон первый дал возможность видеть неоткрытые еще элементы в такой дали, до которой невооруженное этим законом химическое зрение до тех пор не достигало».

Периодический закон дал толчок развитию неорганической химии. Огромное, решающее значение периодическая система элементов, как уже об этом говорилось, имела для развития теории атома и атомного ядра, для ядерной физики и ядерной химии. Исключительно велико значение периодического закона для развития геохимии, геологии, кристаллографии, минералогии, металлургии. Путеводной звездой периодический закон является в области катализа и учения о скоростях химических реакций. Нет ни одного раздела науки, где не сказывались бы роль и влияние периодического закона.

Весь мир с благодарностью отмечает столетний юбилей научного подвига Менделеева и славные имена всех тех, трудами и гением кого периодический закон предстает перед нами во всем его величии и блеске.