

УДК 168.521

Опейда И.А. (Институт физико-органической химии и углехимии им.Л.М.Литвиненко НАНУ)

140 ЛЕТ ВЕЛИКОМУ ЗАКОНУ

Рассмотрен периодический закон, история его открытия и значение. Обсуждена роль предшественников в представлении периодической таблицы. Показано значение этого открытия для химии.



На протяжении многих столетий химия считалась сложной и трудной наукой, в которой отсутствовали какие-либо закономерности и даже подобие порядка в обнаруженных фактах, т.е. отсутствовали основы для предсказания. Лишь в XIX в., на основании имеющихся количественных фактов, стало возможным обобщение и упорядочение известных экспериментальных данных [1–4]. В результате этого были сформулированы основные законы и заложена солидная основа блистательной логически аксиоматизированной науки — химии.

В 2009 г. исполняется 140 лет со дня открытия одного из величайших законов — периодического закона изменения свойств химических элементов. Датой его открытия считают 1 марта 1869 г., когда Менделеев закончил небольшую работу «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве». Так, в химии тихо, без суеты свершилась революция: в хаос разрозненных сведений о природе и свойствах химических элементов и их соединений вошли ясность и порядок. Химия из эмпирического искусства превратилась в строгую и точную науку.

Ключевым фактом для формулирования закона стало открытие достаточного количества элементов и накопление данных об их физических и химических свойствах.

Из истории открытия элементов. В 1869 г. химики знали только 63 элемента. Из всех известных тогда элементов достаточно хорошо изученными, т.е. теми, у которых надежно определены атомные веса, были только 48. Атомные веса остальных элементов были определены неточно. В работах [2,3] представлена история открытия 63-х химических элементов с древнейших времен до 1869 г. В древности (до 1200 г. н.э.) человек был знаком с 7-ю металлами — золотом, серебром, медью, свинцом, оловом, железом и ртутью. Кроме них были известны сера и углерод. Алхимики (1200–1600 гг.) открыли мышьяк, сурьму, висмут, цинк, фосфор. С конца XVII в. по 1750 г. было установлено существование платины, кобальта, никеля. В период развития качественного и весового количественного анализов (1760–1805 гг.) открыли магний, кальций, марганец, барий, молибден, вольфрам, теллур, уран, цирконий, стронций, титан, хром, бериллий, иттрий, тантал, церий, фтор (плавиковая кислота), палладий, родий, осмий и иридий. Период с 1760 по 1780 гг. знаменателен открытием газообразных элементов — водорода, азота, кислорода и хлора. В первой половине XIX в. в перечне известных элементов появились калий, натрий, кальций, стронций, барий

и магний. В результате усовершенствования методов химического анализа были открыты также бор, литий, кадмий, селен, кремний, бром, алюминий, иод, торий, ванадий, лантан (земля), эрбий (земля), тербий (земля), рутений, ниобий, а с помощью спектрального анализа обнаружены цезий, рубидий, таллий и индий.

Попытки классификации химических веществ. Считается, что первая в истории химии попытка классифицировать химические вещества была предпринята Лавуазье в 1787 г., составившим «Таблицу простых тел», в которой все простые вещества были разделены на четыре группы:

I. Простые вещества, представленные во всех трех царствах природы, которые можно рассматривать как элементы тел: свет, теплород, кислород, азот, водород.

II. Простые неметаллические вещества, окисляющиеся и дающие кислоты: сурьма, фосфор, уголь, радикал муриевой кислоты, радикал плавиковой кислоты, радикал борной кислоты.

III. Простые металлические вещества, окисляемые и дающие кислоты: сурьма, серебро, мышьяк, висмут, кобальт, медь, олово, железо, марганец, ртуть, молибден, никель, золото, платина, свинец, вольфрам, цинк.

IV. Простые вещества, солеобразующие и землистые: известь (известковая земля), магнезия (основание сульфата магния), барит (тяжелая земля), глинозем (глина, квасцовая земля), кремнезем (кремнистая земля). Значение этой работы заключается прежде всего в том, что она легла в основу химической номенклатуры, разработанной Лавуазье.

Следующим, заслуживающим быть особо отмеченным, этапом в химии является введение Дальтоном важнейшей количественной характеристики атомов химических элементов — относительного веса атомов или атомного веса. Одной из важнейших проблем теоретической химии XIX века после разрешения проблемы атомных весов стала систематизация химических элементов, число которых постоянно росло.

При отыскании закономерностей в свойствах атомов химических элементов Праут обратил внимание на характер изменения атомных весов. В 1815–1816 гг. он опубликовал две статьи, в которых была высказана и обоснована идея, заключающаяся в том, что атомные веса всех химических элементов являются целочисленными (т.е. кратными атомному весу водорода, который принимался тогда равным единице). Гипотеза Праута была весьма продуктивной и вызвала постановку многих экспериментов с целью более точного определения атомных весов химических элементов.

Первую попытку систематизации элементов предпринял Дёберейнер, сформулировавший в 1829 г. *закон триад*. Дёберейнер показал, что в рядах сходных по свойствам элементов наблюдается закономерное изменение атомной массы. В выделенных Дёберейнером триадах элементов атомный вес среднего элемента триады примерно равен полусумме атомных весов двух крайних элементов:

Cl — 35.5	P — 31	S — 32	Ca — 41	Li — 7
Br — 80	As — 75	Se — 79	Sr — 88	Na — 23
I — 125	Sb — 122	Te — 129	Ba — 137	K — 39

Разбить все известные элементы на триады Дёберейнеру не удалось, однако закон триад явно указывал на наличие взаимосвязи между атомной массой и свойствами элементов и их соединений.

Поиски новых триад привели Гмелина, автора известного справочника, к установлению многочисленных групп сходных элементов и к созданию своеобразной классификации. В 60-х годах XIX века химики перешли к сопоставлению между собой уже групп химически сходных элементов. Дальнейшие попытки систематизации основывались на размещении элементов в порядке возрастания их атомных весов.

Шанкуртуа в 1862 г. расположил все химические элементы на поверхности цилиндра в порядке возрастания их атомных весов. Получилась «винтовая линия» или т. н. «земная спираль» (*vis tellurique*). Шанкуртуа нанёс на боковую поверхность цилиндра, размеченную на 16 частей, линию под углом 45°, на которой поместил точки, соответствующие элементам. При таком расположении элементы, атомные веса которых отличались на 16 или на число, кратное 16, располагались на одной вертикальной линии. При этом точки, отвечающие сходным по свойствам элементам, часто размещались на одной прямой. Винтовой график Шанкуртуа показал закономерные отношения между атомными массами элементов.

В 1865 г. Ньюлендс опубликовал таблицу, которая включала в себя 62 химических элемента. Элементы были расположены и пронумерованы в порядке возрастания атомных весов. Ньюлендс использовал нумерацию, чтобы подчеркнуть, что через каждые семь элементов свойства химических элементов повторяются. Такая таблица элементов отражала предложенный им закон октав. Ньюлендс показал, что в ряду элементов, размещённых в порядке возрастания атомных весов, свойства восьмого элемента сходны со свойствами первого. Такая зависимость хорошо выполняется для лёгких элементов, однако попытка придать ей всеобщий характер не удалась. В таблице Ньюлендса сходные элементы располагались в горизонтальных рядах; однако, в одном и том же ряду часто оказывались и элементы совершенно непохожие. Кроме того, в некоторых ячейках Ньюлендс вынужден был разместить по два элемента, наконец, таблица Ньюлендса не содержит свободных мест.

В 1868 г. Олдинг предложил таблицу, которая, по мнению автора, демонстрировала закономерную взаимосвязь между всеми элементами.

В 1864 г. Мейер составил первую из своих таблиц, в которую вошли 44 химических элемента (из 63 известных), размещённые в шесть столбцов согласно их валентности. Мейер ограничил число элементов в таблице, чтобы подчеркнуть закономерное (аналогичное триадам Дёберейнера) изменение атомной массы в рядах подобных элементов.

Часть таблицы Мейера (1868 г.)

<i>4 val</i>	<i>3 val</i>	<i>2 val</i>	<i>1 val</i>	<i>1 val</i>	<i>2 val</i>
C=12	N=14.4	O=16	F=19	Na=23	Mg=24
Si=28.5	P=31	S=32	Cl=35.5	K=39	Ca=40
...	As=75	Se=78.8	Br=80	Rb=85.4	Sr=87
Sn=117.6	Sb=120.6	Te=128.3	I=126.8	Cs=133	Ba=137.4
Pb=207	Bi=208	(Tl=204)	...

В 1870 г. Мейер предложил новую таблицу, а также представил график зависимости *атомного объёма* элемента от атомного веса, имеющий характерный пилообразный вид. Эта таблица состояла из девяти вертикальных столбцов, сходные элементы располагались в горизонтальных рядах; некоторые ячейки таблицы Мейер оставил незаполненными.

Таблица Мейера (1870 г.)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B	Al				In (?)		Tl
	C	Si			Zr	Sn		Pb
	N	P	Ti	As	Nb	Sb	Ta	Bi
	O	S	V	Se	Mo	Te	W	
	F	Cl	Cr	Br		I		
			Mn Fe Co Ni		Ru Rh Pd		Os Ir Pt	
Li	Na	K		Rb		Cs		
			Cu		Ag		Au	
Be	Mg	Ca		Sr		Ba		
			Zn		Cd		Hg	

Таким образом можно сказать, что периодический закон возник не случайно и не на пустом месте. Стремление понять, что же определяет химические свойства элементов, заставляло химиков проводить все новые исследования и делать попытки систематизации полученных знаний.

История открытия периодического закона Менделеевым. Открытие периодического закона тесно связано, что не часто бывает, с педагогической деятельностью ученого, а именно, с работой Менделеева над учебником «Основы химии», точнее, над вторым его томом. Начав работу над учебником в 1868 г., он в первую очередь столкнулся с проблемой выбора системы наиболее логичного расположения материала. Для этого ему необходимо было расклассифицировать 63 известных на то время химических элементов. Работая над второй частью учебника, Менделеев сформулировал Периодический закон и представил его в форме таблицы. Через две недели после того, как Менделеев предложил первый вариант таблицы, на заседании Русского химического общества был представлен его доклад «Соотношение свойств с атомным весом элементов», в котором излагались принципы классификации химических элементов с учетом их отношения к водороду (формулы гидридов) и к кислороду (формулы высших кислородных окислов), а также валентности и величины атомного веса. Им были сформулированы следующие положения:

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

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

3. Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса отвечает их т.н. валентности.

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

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

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

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

Первая таблица Менделеева (1869г.).

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104.4	Pt = 197.4
			Fe = 56	Ru = 104.4	Ir = 198
			Co = Ni = 59	Pd = 106.6	Os = 199
H = 1			Cu = 63.4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9.4	Mg = 24	Zn = 65.2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27.4	? = 68	Ur = 116	Au = 197
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210
	O = 16	S = 32	Se = 79.4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35.5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85.4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87.6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75.6	Th = 118?		

Закон периодичности был сформулирован так: «Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости (т.е. правильно повторяются) от их атомного веса».

К этому времени международный авторитет Менделеева был довольно значительным и он получил предложение Лондонского издательства Лонгман и Грин написать учебник по химии. Публикация его «Principles of Chemistry», где во втором томе изложен периодический закон, была очень заметным явлением в Европе. Эта книга стала наиболее продаваемым и самым влиятельным учебником химии XIX столетия, а его Периодическая таблица элементов, которой пришлось ждать открытия электрона и открытий физики в XX столетии для того, чтобы получить рациональное обоснование, обеспечила химиков удивительно стройной системой, позволяющей сопоставить обширное количество фактов, а также важными и очень эффективными мнемоническими правилами. Простота этой таблицы скрывает ту гигантскую работу по осознанию и переработке всего богатства химических фактов, обнаруженных до Менделеева, которую пришлось

ему выполнить, чтобы блеснула гениальная интуитивная догадка о существовании в этих, казалось бы хаотических, данных закона строгой периодичности свойств элементов.

Необходимо отметить его научную смелость. Он решился на предсказания, вытекающие из закона. Никто из его предшественников не смог подняться до предсказания. Он предсказал существование двенадцати новых, неизвестных науке элементов, описав их свойства и свойства их соединений, а также в ряде случаев предсказал те способы, при помощи которых они впоследствии будут найдены. В частности Менделеев оставил пять свободных мест за ураном в конце таблицы, как будто почти за 100 лет предвидел открытие трансуранов. В конце 1870 г. Менделеев представил Русскому химическому обществу статью «Естественная система элементов и применение её к указанию свойств неоткрытых элементов», в которой предсказал свойства неоткрытых ещё элементов — аналогов бора, алюминия и кремния (соответственно *экабор*, *экаалюминий* и *экасилиций*).

Предсказания Менделеева были встречены с недоверием и скептицизмом. Однако такое положение дел длилось сравнительно недолго.

В 1875 г. французский химик Л. де Буабодран при исследовании цинковой обманки спектроскопически обнаружил в ней новый элемент. Он назвал этот элемент галлием. Его свойства в точности совпадали с теми, что и предсказывал Менделеев. Кроме одного — плотности. В первом сообщении Л. де Буабодрана удельный вес галлия был найден равным 4,7. Менделеев указал, что галлий представляет собой экаалюминий и что в определении удельного веса допущена ошибка. При более тщательном измерении удельный вес галлия оказался равен 5,96.

В 1879 г. появилось сообщение Нильсона об открытии им нового химического элемента — скандия. Свойства скандия в точности соответствовали свойствам менделеевского экабора.

Анализируя новый минерал, в феврале 1886 г. К. Винклер открыл новый элемент, который он назвал германием и считал его аналогом сурьмы и мышьяка. Возникла дискуссия. Детальное же исследование свойств нового элемента показало, что он полностью идентичен с экасилицием.

Итак, было подтверждено существование предсказанных Менделеевым химических элементов. Более того, именно предсказанные Менделеевым свойства этих элементов и их положение в Периодической системе, позволили исправить неточности, которые были допущены экспериментаторами. Это способствовало широкому признанию периодического закона. С середины 1880-х годов учение о периодичности окончательно утвердилось в качестве одной из основ теоретической химии.

Краткие биографические данные об Д.И. Менделееве. Менделеев (1834–1907гг.) родился в г.Тобольске, там же он закончил гимназию. В 1850 г. был принят в Петербургский главный педагогический институт на физико-математический факультет, который окончил в 1855 г. с золотой медалью и был назначен старшим учителем гимназии в Симферополь, но из-за начавшейся Крымской войны перевёлся в Одессу, где работал учителем в Ришельевском лицее. После защиты в Петербургском университете диссертации, Менделеев в 1857 г. был назначен приват-доцентом. С 1859 г. он два года работал в Гейдельберге у Бунзена. После возвращения в Петербург в 1865 г. защитил докторскую диссертацию, посвященную гидратной теории растворов. В 1867 г. Менделеев стал профессором химии Петербургского университета. Здесь он написал знаменитые «Основы химии» и открыл периодический закон. Chemical

Society признало важность сделанного Менделеевым открытия и присудило ему (вместе с Мейером) медаль Деви в 1882 г.

Однако не все складывалось так просто. В 1874 г. его кандидатура была предложена в адъюнкты Петербургской академии наук по химии, но это представление было отклонено большинством Академии. В 1876 г. Менделеев был избран членом-корреспондентом Академии наук. В 1880 г. был выдвинут в члены Петербургской академии наук, но его кандидатура была отвергнута. В знак протеста пять русских университетов избрали Менделеева своим почетным членом. Кембриджский, Оксфордский и другие старейшие университеты Европы присвоили ему почетные звания, он был избран членом Лондонского королевского общества, Римской и Парижской, Берлинской и других академий, также почетным членом многих научных обществ Западной Европы и Америки. В 1906 г. Менделеев был номинирован на Нобелевскую премию по химии вместе с Муассаном, известным французским химиком, основателем химии производных фтора, а также сконструировавшим высокотемпературную печь, позволявшую изучать реакции до температур 3500°C и таким образом, положившим начало высокотемпературной химии. При голосовании за присвоение лауреата Нобелевской премии 1906 г., пять голосов получил Муассан и четыре Менделеев. Менделеев таким образом утратил последнюю возможность ее получить, так как умер в начале 1907 г. Мировое химическое сообщество в последующем неоднократно выражало сожаление, что из-за формальных правил автор одного из самых главных химических законов не получил Нобелевской премии. Американские учёные (Г. Сиборг и др.), синтезировавшие в 1955 г. элемент 101, дали ему название **менделевий** (Md) «... в знак признания приоритета великого русского химика Дмитрия Менделеева, который первым использовал периодическую систему элементов для предсказания химических свойств тогда ещё не открытых элементов. Этот принцип явился ключом для открытия почти всех трансурановых элементов» [5].

При участии Менделеева было создано (1868 г.) Русское химическое общество. Среди научных достижений Менделеева следует отметить следующие. Изучая газы, он в 1874 г. уточнил уравнение состояния для идеальных газов (уравнение Клапейрона-Менделеева). В 1877 г. Менделеев высказал гипотезу о происхождении нефти из карбидов тяжелых металлов и предложил принцип дробной перегонки при переработке нефти, в 1888 г. выдвинул идею о подземной газификации углей, в 1891 г. разработал технологию изготовления нового типа бездымного пороха.

Отметим **роль Менделеева в судьбе Донбасса**, где он был в 1888 г. по поручению министерства государственных имуществ с целью изучения возможностей развития каменноугольной и металлургической промышленности. В отчете, озаглавленном «Будущая сила, покоящаяся на берегах Донца», он подробно остановился на перспективах освоения богатств Донецкого бассейна и предсказал краю великое промышленное будущее, указав пути рационального освоения природных богатств (каменного угля, железных руд, каменной соли и др.). Такая характеристика лучшего эксперта в области химии во многом определила внимание к развитию промышленности в Донбассе. В этой же работе он впервые выдвинул идею подземной газификации углей.

Развитие периодического закона. Открытие Менделеевым периодического закона и построение периодической таблицы означали лишь начало развития учения о периодичности свойств элементов. Практически сразу возникла проблема с местом в периодической таблице для двух групп элементов — инертных газов, имеющих нулевую валентность, и тринадцати редкоземельных

элементов. В 1900–1902 гг. Менделеев и Рамзай модернизировали периодическую таблицу. Они сочли необходимым образовать в таблице нулевую группу элементов, в которую вошли инертные газы. Браунер предложил решить проблему размещения в таблице редкоземельных элементов следующим образом — в коротком варианте периодической таблицы поместить все эти элементы в одну клетку четвёртой группы.

Однако оставалась неразрешимой самая принципиальная проблема — химия не могла объяснить причину периодичности свойств элементов и их соединений. Поэтому дальнейшее развитие периодического закона в XX веке связано с блестящими успехами физики. К таковым можно отнести следующие.

1. Открытие изотопов и установление строения атома (1911–1913гг.).
2. Открытие закона Мозли (1913г.), позволяющего экспериментально определять заряд ядра и номер элемента в периодической системе.
3. Разработка теории периодической системы на основании представлений о строении электронных оболочек атомов (1921–1925гг.).
4. Создание основ квантовой теории периодической системы (1926–1932гг.).

Лишь после этих открытий в физике стало возможным дать современное толкование закона, основанное на данных об электронном строении атома. Данные о зарядах ядер и строении электронных оболочек атомов объяснили периодическую повторяемость свойств элементов. Создана *стройная картина заполнения электронных уровней*: первые два электрона — у s-элементов, затем шесть — у p-элементов, десять — у d-элементов и четырнадцать у f-элементов. В зависимости от числа электронных уровней свойства атомов, т.е. строение внешнего электронного слоя, повторяются через определенное число порядковых номеров. Строгое решение уравнения Шредингера возможно лишь для водородоподобных атомов. В этом случае периодичность должна наблюдаться через 2, 8 (2+6), 18 (2+6+10), 32 (2+6+10+14) атома. Соответственно должна была бы выглядеть и таблица.

Периодический закон с этого времени получает новую современную формулировку: «Свойства химических элементов (т.е. свойства и форма образуемых ими соединений) находятся в периодической зависимости (т.е. правильно повторяются) от заряда ядра атомов химических элементов».

Периодический закон и современность, новые таблицы. За истекшие почти полтора столетия закон Менделеева не утратил своего значения. Развитие науки показало его правильность и широкое применение. Однако форма его представления, а именно сам вид таблицы претерпел изменения. Со времен Менделеева наиболее распространенной была, так называемая, короткая форма таблицы (ее и называют «таблицей Менделеева») с расположением элементов в восьми (или девяти, считая нулевую) группах, разделенных дополнительно еще на ряды (8 или 10), и подгруппы. Эти подгруппы внутри каждой группы имели названия «главная» и «побочная». Такая таблица приводится и сейчас во многих справочниках и учебных пособиях, в основном в странах СНГ, хотя из современной европейской учебной литературы короткая форма таблицы исключена полностью. Можно согласиться с авторами [6], что в основе привязанности многих изданий к короткой форме таблицы лежат следующие причины: кажущаяся рациональной компактность короткой формы таблицы (плотное заполнение прямоугольного пространства); встречающееся совпадение некоторых степеней окисления у резко разнородных по электронной структуре элементов, собранных в одну группу (например, уже упомянутые щелочные

металлы и Cu, Ag, Au); дань уважения к истории науки (в ущерб научной целесообразности).

Чем же вызвано изменение формы таблицы? Прежде всего, тем, что заполнение электронных уровней в многоэлектронных атомах происходит не по правилам, определенным решением уравнения Шредингера для водородоподобных атомов, которые показывают, что периодичность должна наблюдаться через 2, 8, 18, 32 атома. Несмотря на большие успехи квантовой химии и квантовой механики, современные методы не позволяют точно рассчитать энергии и формы электронных оболочек в многоэлектронных атомах, поэтому установленный порядок заполнения электронных оболочек по-прежнему следует считать эмпирической закономерностью, лишь качественно объяснимой квантово-механическими законами. Отметим, что эмпирическое правило Клечковского-Моделунга: «Энергии уровня атомной орбитали многоэлектронного атома возрастают с увеличением суммы двух квантовых чисел $n+l$, а при равных значениях суммы $n+l$ глубже лежит уровень с меньшим значением n (т.е. большим l)» не имеет под собой теоретического обоснования в квантовой механике и описывает заполнение уровней с тремя исключениями.

Согласно же экспериментально установленному принципу построения электронных оболочек атомов (Aufbauprinzip) периодичность свойств наблюдается через 2, 8, 8, 18, 18 атомов. Это и должна отражать форма таблицы. Поэтому таблица с 18-группами считается наиболее удачной, а нумерация I–18 наиболее просто обозначает группы. Химики 18-группная (длинная форма) периодическая система элементов принята около 40 лет тому назад [7,8]. На государственном уровне она узаконена в США в 1983 г. Комитетом Американского химического общества (АХО) по Номенклатуре вместе с Комитетом по Номенклатуре Отделения Неорганической Химии АХО, которые одобрили новый формат периодической таблицы элементов.

Признание **длинной (длиннопериодной) формы таблицы** на международном уровне состоялось в 1989 году, когда она была признана и рекомендована IUPAC. Она состоит из 18 групп, обозначаемых арабскими цифрами, и не содержит подгрупп и рядов. Ее упрощенные варианты распространены в мировой литературе с небольшими отличиями, например, без указания номеров групп от 1 до 18 арабскими цифрами.

Сверхдлинная форма таблицы, состоящая из 32 групп элементов, официально не принята и, вероятно, не будет принята, так как каждая из четырнадцати дополнительных групп содержала бы лишь по два элемента (лантаноид и актиноид), близких по свойствам ко всем остальным тринадцати, а также из-за неудобства представления в книгах в связи с ее большой длиной.

Значение закона. Периодическая система элементов Менделеева стала одной из самых выдающихся и успешных демонстраций взаимного обогащения описательной химии и теории, давшей в результате яркий пример корреляции свойств элементов с их атомной массой или в современной интерпретации — с порядковым номером. Законов природы немало. Они различны по сути, по объему охватываемых фактов. В общем, их нелегко сравнивать. Но среди них есть те, которые составляют основу определенной науки, делают ее самостоятельной, позволяя понимать исследуемые явления, предсказывать новое, предвидеть неизвестное. К таким законам и относится закон Менделеева.

После открытия периодического закона стало ясно, что атомы всех элементов построены «по единому образцу», а в их устройстве должна быть отображена периодичность свойств элементов. Только та модель атома могла иметь право на признание, которая бы объясняла положение элемента в таблице Менделеева.

Открытый закон навел порядок в хаосе химических знаний. Кажется невероятным, как на материале, которым располагала тогда наука, можно было создать знаменитую таблицу. Многие элементы еще не были открыты, а у известных — атомные веса определены неточно, свойства не изучены. Основываясь на предложенном законе, Менделеев решился исправить атомные веса сразу 11 элементов. Например, уран сразу же поместил в самый конец таблицы, присвоив ему атомный вес 240, вместо принятого тогда 60. Он оставил пустые клетки для элементов, которых еще не было и предсказал их свойства. Это казалось невероятным. Так, президент Русского химического общества Н. Зинин заявил: «Менделеев делает не то, чем следует заниматься настоящему исследователю».

Наиболее кратко и вместе с тем наиболее точно о **философском значении** периодического закона можно сказать — с его открытием химия обрела порядок. Под термином порядок здесь понимается философская категория, являющаяся противоположностью хаосу. До Менделеева химические элементы казались случайным набором независимых между собой веществ, выделяемые разными способами химиками.

Важным шагом как для открытия закона, так и для развития химии в целом стал анализ Менделеевым самого понятия *элемент*. Он в нескольких работах, обращаясь к анализу таких основных понятий, как *простое тело* и *элемент*, понял, что понятие *элемент* может скрывать двойной смысл. В первом случае, элемент — конечная ступень химического анализа, т.е. ничего более простого не может быть выделено химическими методами, и это простое не может быть дальше упрощено. Такое понятие элемента сформулировал Лавуазье, назвав его «простой субстанцией». Но есть и более глубокое понятие элемента, которое сформулировал Менделеев. Он назвал его «реальным элементом», для того, чтобы подчеркнуть его более фундаментальный статус. В этом смысле, элемент представляет собой абстрактную субстанцию, представляющую форму, которую он имеет, находясь в химическом соединении.

Менделеев проанализировал возникновение этих понятий из общенаучной точки зрения. В частности он писал: «Как же дошли до суждения, что данное тело простое? Здесь-то и видна условность системы простых тел: судят не по положительному факту, а по отрицательному. Нет абсолютного признака, что данное тело простое, есть только один признак — отрицательный. Чего разложить не удалось, то — простое тело. В этом-то и заключается слабая сторона учения о простых телах. Единственное свойство атомов простых тел, которое без сомнения принадлежит элементу, а не простому телу, есть атомный вес элемента. И потому, чтобы определить элемент, надо пользоваться их атомными весами». Но это учение о простых телах, несмотря на видимые недостатки, лежало в основании изложения химии того времени. Понадобилось немного времени, когда в основу понятия *элемент*, благодаря работам Мозли, был положен заряд ядра атома (или количество протонов в нем), т.е. о нем начали судить по «положительному» качеству, а не по отрицанию.

Менделеев, высоко оценив открытый Лавуазье закон постоянства материи и сохранения массы реагирующих веществ, вместе с тем замечает [9]: «Этот закон ограничивает количественным образом превращение материи, но он еще не определяет границы качественных превращений, происходящих во время химических реакций. Если превращения тел ограничены количественно, то будут ли они ограничены также и качественно или нет?». Лавуазье ответил на этот вопрос, сформулировав закон постоянства простых тел: «Всякое простое тело, вступая в реакцию, остается в том же количестве и после реакции». Однако такая формулировка, как мы видим, не учитывает различия между элементом и простым

веществом. Это по мнению Менделеева существенная ошибка: «Как до Лорана и Жерара без разбора употребляли слова: молекула, атом и эквивалент, так и теперь часто смешивают понятия простого тела с понятием об элементе; а между тем, чтобы избежать путаницы в химических представлениях, эти понятия должно строго отличать друг от друга. Простое тело — есть нечто материальное; это металл или металлоид, обладающий данными физическими свойствами»[9]. «Углерод — элемент, но уголь, графит и алмаз — простые тела». «Атомный вес принадлежит не углю и алмазу, а углероду. Вот по этой причине-то я и старался основать систему на величине атомного веса элементов».

Менделеев в очередной раз уточняет формулировку периодического закона: «Свойства элементов, а так как очень часто смешивают понятие простых тел и элементов, то прибавим, и простых тел, ими образуемых, и сложных тел, эти элементы заключающих, представляют периодическую функцию от величины атомных весов, элементам свойственных».

Философское значение этого закона, как научной концепции, заключается в осознании разнообразия и единства химических элементов. Разнообразие элементов по Менделееву выражается в уникальных химических свойствах каждого из них, свойствах, которые делают их генетически отличимыми. С другой стороны, общность их заключается в том твердо установленном факте, что каждый из них занимает строго определенное место в универсальной системе, основанной на периодическом законе, предусматривающем расположение элементов согласно их атомному весу [10].

Следует отметить, что и в настоящее время в дискуссии о названиях простых веществ и элементов часто встречается непонимание разницы между ними, поэтому логичное предложение о различных названиях элементов и простых веществ, предложенное химиками Киевского университета и закрепленное в государственном стандарте Украины, встречает с разных сторон критику и непонимание. Вместе с тем часто можно услышать: «деление элементов на металлы и неметаллы», тогда как правильнее говорить о делении простых веществ, так как элемент — это вид атомов, а не вещество.

Таким образом, введя понятие элемента, как носителя не только физических, но и химических свойств, Менделеев показал, что отдельные элементы составляют стройную систему, что их свойства, физические и химические, связаны между собой строгими закономерностями. Он определил в качестве важнейшей характеристики каждого элемента его атомный вес. Постепенное нарастание атомного веса в ряду элементов каждый раз приводит к качественному изменению, обуславливая переход от одного элемента к другому, причём этот переход происходит не плавно, не постепенно, а резким скачком, путём прерывания непрерывности.

Философское значение закона анализировал неоднократно сам Менделеев, особое внимание уделив этому в своей фарадеевской лекции, прочитанной к 20-летию открытия закона [11]. Он рассуждал о природе сил, определяющих суть периодического закона, предполагая подобие химических сил силам притяжения, описанных законами Ньютона. Подчеркивал то, что периодический закон является прямым следствием обобщений достоверных фактов, которые накопились к концу десятилетия (1860–1870гг.). Оставалось тогда тайной то, что, все-таки, лежит в его основе. Однако закон уже оказал «неожиданную помощь химии и обещает быть гораздо более плодотворным в будущем, чтобы придать нескольким ветвям химического исследования особенную и оригинальную марку» [11].

Периодический закон стал предметом философского анализа современными философами, обстоятельный обзор таких работ представлен в

[12–14]. В этих работах акцентируется внимание как на важности введения нового понятия *элемент*, так и на особенностях самого процесса открытия закона, который, безусловно, является обобщением экспериментальных фактов, о чем говорил неоднократно сам Менделеев. Открыт периодический закон с помощью метода индукции, т.е. способа рассуждений, в котором формулируется, исходя из частных специфических фактов, более широкий принцип, закон или классификация. Индукция очень важна в науке, где часто стараются обнаружить регулярность среди наблюдаемых явлений. Периодическая система — это, конечно, результат индуктивного рассуждения, основанного на обобщении данных об атомных весах в группах родственных элементов и на факте повторения свойств элементов, расположенных по возрастанию их атомного веса. Однако не было ничего автоматического в этом индуктивном процессе. У Менделеева были предшественники. Они также знали все обилие химических фактов, но не подозревали, что во всей сложности сведений, накопленных наукой, есть «пустые места» и ошибки. Периодический закон нельзя было открыть, опираясь только на известное. Нужна была прозорливость гения, способного почувствовать великий порядок в видимом хаосе уже познанных свойств вещества. Нужна была непостижимая способность к обобщению, чтобы в бесконечном многообразии увидеть всеобъемлющую простоту закона.

В заключение, на примере открытия и осмысления периодического закона при огромном его значении для всего естествознания отметим, что философские вопросы, возникшие во время его создания, были такими, без решения которых химия не смогла бы быстро и успешно развиваться. Эти же вопросы оказались важными для развития всего естествознания, проявляясь как составная часть конкретных научных проблем современной химии и физики.

Особо стоит подчеркнуть то, насколько точно определил значение периодического закона в контексте развития всего естествознания сам Менделеев. Закон — это апофеоз утверждения, исходя из экспериментальных фактов, великого принципа дискретности материи (массы) с одной стороны, и что не менее важно, дискретности химических свойств с другой. Не поняли этого значения тогда, и в современных трактовках [12–14] не видно понимания. Ведь в числе тех великих экспериментальных фактов, на основании которых возникла квантовая механика, лежит закон дискретности энергии.

Менделеев [9] отметил одну чрезвычайно важную особенность законов природы, открытых на это время. «В геометрическом виде обычные законы природы выражаются сплошными кривыми, т. е. такими, которые допускают интерполирование. Свойство этих функций то же, что и у законов — свойство их таково, что по двум или нескольким точкам данной кривой есть возможность с полной уверенностью в той степени точности, в которой даны известные точки, найти и всякие промежуточные значения.» Дальше он отмечает чрезвычайно важную особенность этих законов — в них «нет скачков: маленькое изменение одной переменной не влечет за собой быстрых скачков в значениях другой переменной, быстрых или резких».

В отдельных же химических законах, как отмечает Менделеев, «есть одна особенность, которая, можно сказать, выступила через химию по отношению к природе вещества в таком виде, в каком до разработки химических законов не выступала. Эта особенность проявляется не во всяких химических законах. Но закон кратных отношений, закон содержания кислорода в окислах представляют особенность известного вида разрывов сплошности». «Чтобы понять периодический закон, нужно обратить внимание и на то, что в химических явлениях наблюдаются разрывные законы. Так, например, один из первых, закон

кратных отношений, представляет следующее: на данное количество некоторого вещества количество другого вещества в определенном соединении, ими образуемом, является не во всех возможных пропорциях, а только в определенных, только скачками. Очевидно, что здесь есть разрывы, не все возможные промежуточные формы здесь существуют, а существуют только некоторые, отрывочные, единичные. Таков и периодический закон; он в одно и то же время представляет явление периодичности и явление разрывности».

Менделеев отмечал [9], что «из всех открытий химии, можно сказать, особо выдающимся, характернейшим, после закона вечности вещества Лавуазье, самоважнейшим должно считаться открытие дальтоновского закона кратных отношений, приведшее к понятиям атомистическим, обнимающим всю химию».

Идею дискретности химических сил Менделеев начал разрабатывать еще в 1861 г. в первом русском учебнике «Органическая химия», где многое объяснялось, исходя из так называемой им «теории пределов». Термины «предельное соединение» и «непредельное соединение», введенные им, остались в химии до наших дней. В «Основах химии» представления о предельных формах химических соединений были перенесены Менделеевым в область неорганической химии при сопоставлении высших окислов и гидратов (т. е. предельных кислородных соединений).

Важно отметить, что закон, подчеркивая дискретность химических свойств, утверждал непонятую по существу наблюдающуюся периодичность изменения химических и физических свойств элементов. Этот закон, наряду с законом кратных отношений, в основе которого лежит утверждение о дискретности массы на субатомном уровне, стал фундаментом для развития принципиально новых законов естествознания — законов квантовой механики.

Литература

1. **Менделеев Д.И.** Основы химии. — М.-Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1947. — Т. 1. — 623 с.; Т. 2. — 707 с.
2. **Фигуровский Н.А.** История химии. — М.: Просвещение, 1979. — 311 с.
3. **Фигуровский Н.А.** Очерк общей истории химии. Развитие классической химии в XIX столетии. — М.: Наука, 1979. — 480 с.
4. **Меншуткин Н.** Очерк развития химических воззрений. — С.-Петербург: Типогр. В.Демакова, 1888. — 394 с.
5. **Сиборг Г.** Искусственные трансурановые элементы. — М.: 1965. — 249 с.
6. **Сайфуллин Р.С., Сайфуллин А.Р.** Новая таблица Менделеева // Химия и жизнь, 2003. — № 12. — С. 14–17.
7. **Mamre E. G.** Graphic Representations of the Periodic System // Univ. Alarms, University, AL, 1974. — P. 96–135.
8. **Van Spronse J.S.** The Periodic System of Chemical Elements. — New York: Elsevier, 1969. — 368 p.
9. **Менделеев Д.И.** Избранные лекции по химии. — М., 1968. — 223 с.
10. **Vucinic A.** Mendeleev's Views on Science and Society, 1967. — 347 p.
11. **Mendeleef D.** The Periodic Law of the Chemical Elements // Journal of the Chemical Society (London), 1889. — V. 55. — P. 634–656.
12. **Scerri E.R.** Has the Periodic Table been successfully axiomatized? // Erkenntnis, 1997. — V. 47. — P. 229–243.
13. **Scerri E.R.** The Past and Future of the Periodic Table // American Scientist, 2008. — V. 96. — No 1. — P. 52–56.
14. **Scerri E.R.** The Periodic Table: Its Story and Its Significance. Oxford: Oxford University Press, 2007. — 346 p.

© Опейда И.А., 2009

Рецензент д.х.н., профессор ДонНУ Гетьман Е.И.