

Закон Менделеева

А. ВАСИЛЬЕВ

ВОДА И КАМЕНЬ, ЛЕД И ПЛАМЕНЬ – примерно таковы были представления мыслителей древности об окружающих нас стихиях, материалах и образующих их элементах. В этом поэтическом перечне содержатся два состояния известного химического соединения, неведомый минерал и результат бурной реакции окисления какой-то органики. По мере развития цивилизации все больше предметов различного происхождения включались в повседневный обиход, при этом некоторые камни, попадая в огонь, растекались как вода, а при охлаждении превращались в полезные металлы. Так человечество вступило в бронзовый, а затем в железный век, причем освоение новых элементов знаменовало качественные изменения в жизни людей.

Когда римский император Диоклетиан (III в.) приказал уничтожить все книги по обработке золота, серебра и меди, чтобы предотвратить изготовление фальшивых монет, на первое место в поиске новых веществ вышла алхимия. Благодаря усилиям алхимиков число известных химических элементов к началу XIX

века достигло двух десятков, так что их уже можно было как-то классифицировать. Первая таблица элементов, расположенных в порядке возрастания их атомных весов, была составлена английским химиком и физиком Дальтоном в 1803 году. В этой таблице он впервые ввел обозначения атомов в виде кружков с точками, линиями или буквами внутри, но они не получили широкого распространения.

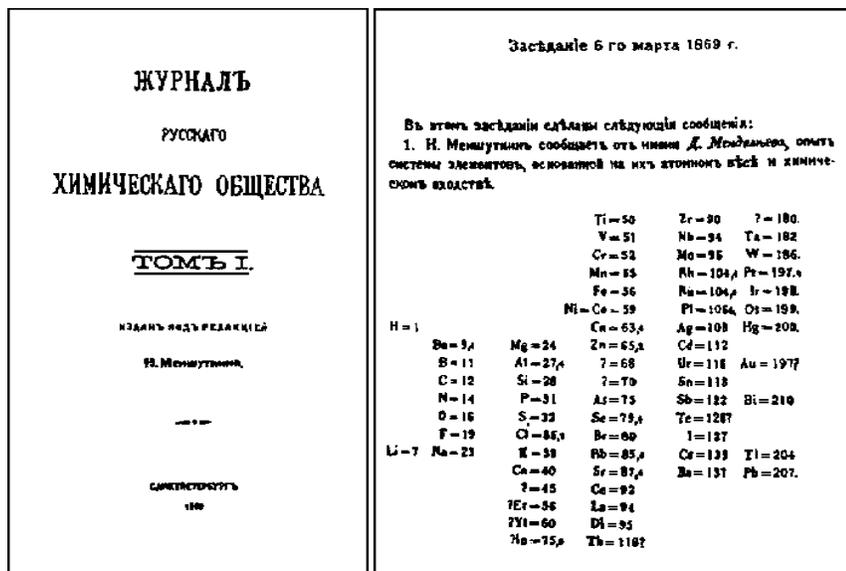
Классификация исключительно важна в точных науках, поскольку позволяет выделять какие-то общие тенденции в любом рассматриваемом семействе и систематизировать представителей этого семейства по каким-то признакам. Например, сходство между литием, натрием и калием, между хлором, бромом и йодом или между кальцием, стронцием и барием проявлялось во всех химических реакциях этих элементов, однако этого сходства оказывалось недостаточно для построения гармоничной, внутренне согласованной таблицы элементов.

Попытки систематизации химических элементов по их разнообразным свойствам предпринимались многи-

ми исследователями. Французский химик Дюма еще в начале XIX века отмечал важность соотношения атомных весов (сегодня более правильно говорить – атомных масс) родственных элементов. Так, атомный вес натрия Na равен полусумме атомных весов лития Li и калия K, причем важную роль в соотношении их весов играет цифра 8. В самом деле, атомный вес Li равен 7, $Na = 23 = 7 + (8 \cdot 2)$, $K = 39 = 7 + (8 \cdot 4)$. Эта цифра действительно, как оказалось позже, не случайна. В 1853 году английский химик Гладстоун обратил внимание на то, что некоторые элементы с близкими атомными весами сходны по химическим свойствам. Таковы, например, осмий Os, иридий Ir и платина Pt, а также железо Fe, кобальт Co и никель Ni. Отметим, что для многих других элементов близость атомных весов вовсе не означает химического родства, так что отмеченная Гладстоуном особенность указывала на существование некоторых особых семейств химических элементов. Немецкий химик Петтенкофер в середине XIX века отмечал важное значение не только числа 8 в соотношении атомных весов родственных элементов, но и числа 18. И этот факт впоследствии нашел естественно-научное объяснение.

Все эти находки и подмеченные закономерности оказались очень важными для построения системы элементов, однако решающий шаг в этом направлении был сделан Дмитрием Ивановичем Менделеевым (1834–1907) в 1869 году. При составлении своей периодической системы он учел не только атомный вес, но и «индивидуальность» каждого сорта атомов, которая проявляется в их способности к образованию химических соединений.

Если бы атомы характеризовались всегда одной и той же валентностью, то задача их систематизации была бы существенно проще – следовало бы разбить все имеющиеся элементы



на группы с постоянной валентностью и в пределах каждой группы расположить их по весу. Однако многие химические элементы в различных соединениях демонстрируют различные валентности. Примером этому могут служить соединения азота и кислорода N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 , в ряду которых валентность азота повышается от 1 до 5. Принцип расположения элементов в порядке возрастания их атомного веса также мог приводить к ошибочным результатам с точки зрения современной науки. Каждый химический элемент может существовать в нескольких вариантах – изотопах, различающихся массой атомного ядра. У некоторых элементов число стабильных и радиоактивных изотопов измеряется десятками. Кроме того, глядя на периодическую систему элементов, можно заметить, что расположение Co и Ni , Te и I не соответствует принципу возрастания атомного веса.

Проблему поливалентности химических элементов Менделеев решил тем, что стал располагать их по принципу наибольшей валентности. Так, галогены хлор Cl , бром Br и йод I имеют максимальную валентность по кислороду, равную 7, т.е. могут образовывать соединения типа Cl_2O_7 ; халькогены сера S , селен Se и теллур Te имеют максимальную валентность по кислороду 6, т.е. могут образовывать соединения типа SO_3 ; и так далее. Результатом такой классификации стал «вертикальный» вариант периодической системы, в котором наряду с принципом возрастания атомного веса был использован принцип периодической повторяемости свойств химических элементов по мере возрастания их атомного веса.

Неожиданные пробелы в этом плавном нарастании массы при периодической повторяемости химических свойств вынудили Менделеева поставить в первом варианте периодической системы ряд вопросительных знаков, которые впоследствии были заменены на вновь открытые элементы скандий Sc , галлий Ga , германий Ge и гафний Hf . Открытие этих элементов произошло еще при жизни великого химика (за исключением Hf , открытого в 1923 году).

Для построения периодической системы, наряду с глубоким пониманием современной химии, требовался

также дар научного предвидения. Практически точно расположив все известные ему элементы, а таковых было уже более шестидесяти, Менделеев намного опередил свое время. Он, по сути, расположил элементы в соответствии со строгими законами сформулированной намного позже квантовой механики. Из этих законов вытекает периодическая повторяемость свойств химических элементов по мере нарастания атомного номера.

С точки зрения современной науки, атомы всех химических элементов образованы элементарными частицами трех видов. Ядро атома состоит из положительно заряженных протонов и электрически нейтральных нейтронов. Изотопами одного и того же химического элемента являются атомы, содержащие одно и то же количество протонов и разное количество нейтронов. Вокруг ядра, на расстояниях в десятки тысяч раз превышающих его радиус, вращаются отрицательно заряженные электроны. Их число равно числу протонов в ядре. Электроны атома располагаются вокруг ядра, подчиняясь определенным закономерностям. Согласно принципу Паули, сформулированному лишь в 1925 году, в одном и том же атоме не может быть двух электронов, находящихся в одинаковых квантовых состояниях.

Квантовые состояния электронов в атоме определяются четырьмя квантовыми числами. Первое из них, главное квантовое число n , описывает среднее удаление электрона от ядра. Второе (орбитальное) квантовое число l определяет форму электронной орбитали, третье (магнитное) квантовое число m_l – ориентацию этой орбитали. Наконец, четвертое (спиновое) квантовое число m_s характеризует спин электрона, который может принимать два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Возможные значения второго и третьего квантовых чисел зависят от значения главного квантового числа: l может принимать значения $0, 1, \dots, n - 1$, а m_l может принимать значения $0, \pm 1, \dots, \pm l$. Если $n = 1$, то возможны 2 различных квантовых состояния в атоме, отвечающие нахождению электронов на сферически симметричной орбитали с $l = 0$ и $m_l = 0$. Если $n = 2$, то существует 8 различных квантовых состояний, при $n = 3$ имеется 18 различных квантовых

состояний, и т.д. в соответствии с формулой $2n^2$.

Энергия электрона в ядре зависит от первых двух квантовых чисел, и, поскольку поведение электрона в основном определяется его энергией, для описания электронных состояний обычно используется запись в виде цифры и следующей за ней буквы – цифра совпадает с главным квантовым числом, а значения $0, 1, 2, 3$ для второго квантового числа обозначаются буквами s, p, d, f . (Эти обозначения ведут свое происхождение от названий четырех типов спектральных линий: s – sharp (резкие), p – principal (основные), d – diffuse (диффузные), f – fundamental (фундаментальные).)

В атомах, где частично или полностью заполнена лишь 1s-оболочка, возможно размещение одного или двух электронов, чему соответствуют самые легкие химические элементы: водород H и гелий He . Гелий и другие благородные газы, обладающие замкнутыми электронными оболочками, в химические реакции не вступают и при построении периодической системы Менделеевым не рассматривались. Во втором ряду располагаются 8 химических элементов от лития Li до неона Ne , отвечающих заполнению 2s- и 2p-оболочек. Этот ряд содержит химические элементы, образующие основу органических соединений: углерод C , азот N , кислород O . Следующие 3s-, 3p-, и 3d-оболочки могут быть заполнены 18 электронами. Первыми членами этого ряда служат натрий Na и магний Mg , заполнение 3p-оболочки начинается с алюминия Al и заканчивается в благородном аргоне Ar , а затем вместо заполнения 3d-оболочки в калии K и кальции Ca заполняется 4s-оболочка.

Нарушение порядка заполнения электронных оболочек в соответствии с их главным квантовым числом n отражает факт зависимости энергии электронов от орбитального числа l . Лишь после заполнения 4s-оболочки начинает застраиваться 3d-оболочка, и этот процесс затрагивает металлы от скандия Sc до меди Cu . Полное заполнение 3d-оболочки достигается в цинке Zn , а затем от галлия Ga до криптона Kr заполняется 4p-оболочка. В соответствии с формулой $2n^2$ в четвертой оболочке можно разместить 32 электрона, т.е. в дополнение к двум 4s-электронам и шести

4p-электронам найдут себе место еще десять 4d-электронов и четырнадцать 4f-электронов.

В многоэлектронных атомах, однако, порядок заполнения электронных оболочек еще более усложняется. Общая схема расположения энергетических уровней электронов в атомах периодической системы такова:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s,$$

$$4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f.$$

Элементы, в которых заполняются 3d-, 4d- и 5d-оболочки, называются переходными металлами; элементы с незаполненной 4f-оболочкой называются лантанидами, а с незаполненной 5f-оболочкой – актинидами.

Несмотря на всю строгость законов квантовой механики, эта наука не в состоянии рассчитать энергию многоэлектронного атома, и поэтому приведенную выше схему расположения энергетических уровней от 1s до 5f следует рассматривать как эм-

пирический факт. В то же время квантовая механика объясняет, например, почему свойства элементов, расположенных друг над другом в пределах одной колонки, столь близки между собой. Так, в колонке щелочных металлов химические элементы имеют лишь по одному электрону на внешней s-оболочке, и в большинстве химических соединений они одновалентны. Упомянутая выше переменная валентность азота определяется числом электронов на 2s- и 2p-оболочках, участвующих в реакции с кислородом. Близость свойств переходных металлов, содержащих разное число электронов на внутренних, не целиком заполненных оболочках, объясняется тем, что в химических реакциях они часто участвуют лишь электронами внешних s-оболочек. «Магические» числа 8 и 18 соответствуют суммарному числу электронов на s- и p- или s-, p- и d-оболочках. Зная расположение электронов по оболочкам, можно понять свойства не только отдельных эле-

ментов, но и предсказать, как они поведут себя в различных химических соединениях.

Открытие периодического закона явилось, выражаясь современным языком, моментом истины в истории естествознания. Тогда, разумеется, не было ясных представлений о рядах лантанидов и актинидов, о радиоактивных элементах и благородных газах. Элементы казались незыблемыми кирпичиками мироздания, а электроны, о распределении которых по оболочкам столько написано выше, были открыты лишь в 1897 году. Теперь, когда все клеточки периодической системы заполнены и идет лишь поиск новых трансурановых соединений, видно, что удивительная гармония природы проявляется как в систематическом изменении физических и химических свойств элементов в пределах каждого ряда, так и в близости этих свойств в пределах каждой колонки.