

Член-корреспондент АН СССР А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ

НУЛЕВОЙ ПЕРИОД И ВТОРИЧНАЯ ПЕРИОДИЧНОСТЬ

Из формулы, дающей число элементов в периоде, и положения о цикличности периодов системы Д. И. Менделеева (1) вытекает существование нулевого периода и вторичной периодичности в свойствах элементов. Ввиду принципиальной важности этих вопросов, тесно связанных между собою, необходимо их тщательное рассмотрение.

Сначала проанализируем вопрос о нулевом периоде и о помещении в нем, в качестве элементов, нейтрона и электрона.

1. За год до смерти, в работе, подытоживавшей весь его 35-летний опыт в данной области, подчеркивая, что излагаемые в ней «мысли внушены не отрывочными явлениями и не минутным наитием, а всею совокупностью виденного, узнанного и продуманного» (2), Д. И. Менделеев делает вывод о необходимости существования нулевого периода и двух элементов более легких, чем водород, и особых по свойствам, обозначает их x и y и ориентировочно оценивает их атомные веса. Нетрудно убедиться в том, что в его гениальном предвидении речь идет об электроне и нейтроне. Так, масса x , по Менделееву, «лежит на грани, около нулевой точки атомных весов» и по его грубой оценке является величиной порядка 10^{-6} (точнее, для электрона $\sim 10^{-3}$), а для y 0,4 (т. е. порядка 1 — то же, что для нейтрона). Принимая во внимание грубость вычисления, опиравшегося на кинетическую теорию газов и ряд приближений, совпадение можно считать удовлетворительным. Менделеев допустил только одну, но не принципиальную и легко исправимую ошибку, поскольку закон Мозеля и потенциалы ионизации инертных газов тогда не были известны: он поместил He в одном ряду с Li, Ne с Na и т. д., сдвигая инертные газы на одну клетку вниз. Исправив это в соответствии с современными сведениями и перенося тем самым y над H, мы получаем нулевой период с двумя элементами в его правильном начертании. Можно констатировать, что предлагаемое расширение системы элементов не только не идет вразрез с идеями Менделеева, но является реализацией предвиденного им.

2. Именно по этому, указанному Менделеевым пути и шли в дальнейшем работы многих химиков и физиков. А. Васильев (3), отождествив нейтрон с y , предложил ввести его в систему Менделеева; Г. Воздвиженский (4) предложил назвать его «менделеевием». Тогда же Лиза Мейтнер (5) указала, что «нейтрон можно считать элементом с порядковым номером равным нулю», что было поддержано Отто Ганом (6) и ныне общепринято в ядерной химии. Еще ранее включение электрона в систему элементов было сделано Ридбергом (7) и развито и обосновано Свинне (8), Антроповым (9), Ахумовым (10) и др.

3. К числу приводимых в указанных работах аргументов мы можем добавить следующий. Существование нулевого периода однозначно вытекает из установленной нами (1) закономерности $s = 2(n_1^2 + n_2^2)$, пол-

ностью и без исключений охватывающей все сто уже известных элементов. Ее абсолютная правильность не только допускает, но и требует экстраполяции к началу системы. В противном случае самая характерная черта периодического закона — его единство — было бы нарушено.

4. Напротив, нетрудно убедиться в том, что соображения против включения в систему нулевого периода с электроном и нейтроном основаны на недоразумении. Рассмотрим критерии, применяемые к понятию «элемент».

а) Возможность получения в виде простого тела, во всех трех агрегатных состояниях. Электронный и нейтронный газы могут быть выделены, их термодинамические свойства известны. Если они не существуют в конденсированном состоянии, то следует иметь в виду, что и H и He обладают наименьшими из всех тел природы точками кипения и плавления, близкими к 0°K , и эта затрудненность конденсации, естественно, переходит в невозможность для нулевого периода.

б) Возможность образовывать химические соединения. В этом отношении элементы нулевого периода сходны с элементами нулевой группы.

в) Несводимость, по составу, к атомам других элементов. Электрон и нейтрон входят в состав атомов других элементов; но тем же свойством обладают и «классические» элементы водород и гелий, которые в ионизованном состоянии (отчего они не перестают быть элементами) входят в качестве строительных единиц в атомы других элементов. Это общая черта всех элементов первого цикла — протоэлементов.

г) Наличие определенного места в системе Менделеева. Этот вопрос уже был освещен нами выше. Эти места были указаны самим Менделеевым и в современной структуре системы фиксируются как начальные, с нулевыми порядковыми номерами, как это вполне естественно для безъядерных частиц.

Таким образом, не существует ни одного серьезного аргумента против включения в систему Менделеева нулевого периода и электрона и нейтрона как элементов, в нем содержащихся; напротив, все тщательно разобранные выше аргументы говорят о необходимости такого включения.

Обратимся теперь к рассмотрению вторичной периодичности.

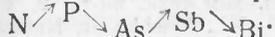
Введение нулевого периода завершает общую архитектуру системы Менделеева, состоящей, таким образом, из 8 периодов и 4 циклов. Это позволяет сделать следующий существенный шаг вперед по сравнению с предшествовавшими работами, преследовавшими цель вскрытия только числовых соотношений. Химические свойства в первую очередь зависят от обычной периодичности, но они должны отражать и «периодичность периодов» ⁽¹⁾, вторичную периодичность, наличие циклов, ибо это наличие является реальностью, а не математическим классификационным принципом.

Открытая Д. И. Менделеевым повторяемость свойств элементов составляет основу его закона, но вовсе не отражает собою всех видов периодичности присущих миру элементов. Она дает основное решение проблемы, которое, однако, как указывал и Менделеев, отнюдь не исчерпывает более тонких сторон проблемы. Будучи построена по принципу сопоставления валентных связей, она почти ничего не говорит о сравнительной прочности этих связей. Она делит элементы на группы и периоды и, констатируя сходство в группах и подгруппах, игнорирует возможность периодических изменений в группах и подгруппах. Между тем, объединение периодов в циклы неизбежно должно отвечать повторяемости свойств в группах соответственно циклам, и это действительно наблюдается для ряда свойств, в частности для прочности соединений, образуемых элементами.

Возьмем, например, V группу, нечетнорядные элементы P, As, Sb, Bi, объединенные Менделеевым как сходные по химизму. Они должны

обладать однородной характеристикой. Но признание «цикличности» требует ограничить это классическое и общепринятое положение. Так, Р и Sb принадлежат к нечетным (3 и 5) периодам циклов, тогда как As и Bi к четным (4 и 6) периодам. Поэтому следует ожидать, что Р и Sb будут сходны между собою и отличаться от As и Bi, в свою очередь сходных. Таким образом, в пределах одной и той же группы сходство не может быть ни постоянным, ни монотонно меняющимся, а должно быть меняющимся через один элемент, скачкообразно (см. табл. 1), что и наблюдается в действительности. К такому заключению, уже после смерти Менделеева пришел чисто эмпирически Е. Бирон ⁽¹¹⁾, назвав подобную периодичность вторичной. Его попытка привлечь к объяснению этого теорию контравалентности Абега не была удачной; указанная теория, как известно, неверна.

Хорошо известна легкость окисления Р и Sb сравнительно с N, As и Bi и относительная устойчивость их окислов. Отмечая это, Бирон располагает по последовательности свойств окислов названные элементы в ряд:



Добавим, что то же получается и для гидридов, для свободных энергий их образования. И здесь четные периоды дают сходство

между собою, а нечетные — между собою, что вовсе не сводится к аналогии электронных оболочек атомов или ионов.

То же имеем для типичных представителей VI группы. Сера дает отлично образованные окислы SO₂ и SO₃. Мало того, приготовлено еще три других окисла серы. Так же ведет себя по отношению к кислороду и теллур, образующий TeO, TeO₂, Te₃O₇ и давно и хорошо известный высший окисел TeO₃. Напротив, для Se известен SeO₂, и долгое время все попытки синтезировать SeO₃ терпели неудачу. Только в 1930 г. в исключительных условиях (в высокочастотном разряде, в вакууме) был получен ⁽¹²⁾ неустойчивый и нечистый окисел SeO₃. Доныне удалось синтезировать кислородных кислот II для S и 4 для Te, но только 2 для Se. По термической стойкости SO₂ и TeO₂ приблизительно одинаковы и резко отличны от SeO₂, менее стабильного. Монокислы S и Te выделены, но остается сомнительным само существование монокислы селена. Аналогична картина термической устойчивости гексафторидов.

В VII группе F настолько не проявляет сродства к O, что его вообще считали неспособным к окислению и лишь с величайшим трудом были приготовлены ⁽¹³⁾ F₂O и F₂O₂. Плохо, хотя и лучше, реагирует с кислородом и Br, окислы которого приготовили ⁽¹⁴⁾ Цинтль, Риенакер, Льюис и Шумахер. Напротив, Cl и J легко образуют большое число окислов, давно известных. И здесь мы получаем последовательность: F \nearrow Cl \searrow Br \nearrow J, причем близость свойств F и Br также объясняется принадлежностью к четным, а Cl и J — к нечетным периодам 2-го и 3-го циклов.

Вторичная периодичность отражается не только на химическом поведении веществ, но и на физических свойствах простых тел. Так, плотности кристаллов и радиусы ионов металлов первой группы в их зави-

I группа		V группа		Цикл
период		период		
четн.	нечетн.	четн.	нечетн.	
3. Li (II)	11. Na (III)	7. N (II)	15. P (III)	2
19. K (IV)	37. Rb (V)	33. As (IV)	51. Sb (V)	
55. Cs (VI)		83. Bi (VI)		4

Рис. 1

симости от порядкового номера распадаются, по сходству, на два последовательных ряда: четнопериодный Li, K, Cs и нечетнопериодный Na, Rb. И здесь проявляется «периодичность периодов» в соответствии с циклами системы элементов (см. рис. 1). Разумеется, здесь нельзя привести все известные в химии факты. Отметим, что речь идет исключительно о твердо установленных и хорошо известных химикам фактах, которые, однако, никак не объясняются периодическим законом в его существующей форме. Они, однако, находятся в полном соответствии с представлением о цикличности системы. Вторичная периодичность, эмпирически открытая Бироном, получает таким образом свое теоретическое обоснование. Получающаяся стройная и завершенная система элементов служит дальнейшему углублению идей Менделеева о периодичности свойств элементов и, возможно, связывает, как это мы отметили ранее (1), периодичность свойств атомов, обусловленную электронным окружением ядра, с вторичной периодичностью свойств атомов, обусловленной периодичностью структуры атомных ядер.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР и
Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило
5 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Капустинский, ДАН, 80, № 3, 373 (1951). ² Д. Менделеев, Избр. соч., 2, 1934, стр. 280. ³ А. Васильев, Тр. Каз. хим.-техн. ин-та, 2, 33 (1934). ⁴ Г. Воздвиженский, ЖОХ, 19, 9, 1653 (1949). ⁵ L. Meitner, Naturwiss., 22, 733 (1934). ⁶ О. Ган, Усп. хим., 6, в. 10, 1390 (1937) (пер.). ⁷ J. Rydberg, Lunds Universitats Arsk., 2, No. 9, 18 (1913). ⁸ R. Swinne, Zs. Techn. Physik, No. 4 (1926); No. 5 (1926). ⁹ A. Antropoff, Zs. angew. Chemie, 39, 722-725 (1926). ¹⁰ Е. Ахумов, ЖОХ, 16, 7, 961 (1946); 17, 7, 1241 (1947). ¹¹ Е. Бирон, ЖРФХО, 47, 964 (1916). ¹² D. Yost and F. Russel, Systematic Inorganic Chemistry, 1944. ¹³ H. Emeleus and J. Anderson, Modern Aspects of Inorganic Chemistry, 1945. ¹⁴ E. Maxted, Modern Advances in Inorganic Chemistry, 1947.