

Д. Н. ТРИФОНОВ

РАЗВИТИЕ УЧЕНИЯ О ПЕРИОДИЧНОСТИ ЗА ПОСЛЕДНИЕ 60 ЛЕТ

Сто двадцать пять лет тому назад, 1 марта (17 февраля по ст. ст.) 1869 г. Д. И. Менделеев завершил составление таблицы «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве». Это событие стало первым шагом в разработке учения о периодичности свойств химических элементов — одного из величайших естественно-научных обобщений всех времен.

В истории науки обычно принято отмечать «круглые» даты — к ним не относится «125-летие». Но в XX в. более не будет подходящего повода так или иначе отдать должное замечательному открытию, значение которого, быть может, еще не осознано до конца.

Почему бы не воспользоваться представившейся возможностью для того, чтобы напомнить основные вехи истории учения о периодичности, высказать кое-какие соображения относительно его современного состояния и коснуться вероятных перспектив его дальнейшего развития?

Сколь далеко в прошлое должна простирается ретроспекция? Для «полноты картины» можно было бы начать с 1869 г. Но нельзя осуществить это в небольшой статье. К тому же главнейшие этапы эволюции феномена периодичности многократно обсуждались и анализировались: соответствующая библиография насчитывает сотни, если не тысячи работ. Между тем, как ни парадоксально, до сих пор не написана монография по истории менделеевского учения во всей его полноте; существуют лишь отдельные фрагменты, которые кому-нибудь и когда-нибудь будет суждено свести воедино.

Временные рамки изложения, использованные в статье, указаны в ее названии. На первый взгляд, они могут показаться искусственными. Однако, как будет ясно из дальнейшего, представляются вполне оправданными и действительно охватывают весьма насыщенный по содержанию этап.

В 1934 г. отмечалось столетие со дня рождения Д. И. Менделеева. Событию посвящался VII Юбилейный менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Ленинград, 10—13 сентября). В докладах отечественных и зарубежных ученых обсуждались различные аспекты учения о периодичности, его роль в науке и в построении научной картины мира.

Открытия, свершившиеся в начале 1930-х гг., привели к ее совершенствованию — в особенности, в плане изучения строения и свойств материи.

Они — эти открытия и их последствия — оказали немалое влияние на сложившееся понимание периодичности, в известной степени даже усложнив его.

Представления о природе и закономерностях этого явления, которые сформировались к 1934 г., были достаточно четкими.

Во-первых, открытие нейтрона и разработка протонно-нейтронной схемы строения ядра способствовали уточнению модели атома в целом. Применение методов квантовой механики к описанию атомных структур позволило углубить физическое понимание основ периодичности. В частности, оказалось возможным достаточно строгое теоретическое обоснование закономерностей формирования электронных конфигураций атомов по мере роста заряда ядра (Z). Например, была решена задача о появлении в атоме первого электрона с данным значением орбитального квантового числа l .

Во-вторых, в границах периодической системы между водородом и ураном заполнились все вакансии, исключая те клетки таблицы, которые соответствовали элементам с порядковыми номерами 43, 61, 85, и 87. Их отсутствие уже не представляло загадки. Согласно правилу неустойчивости изобаров (правилу Шукарева-Маттауха), элементы №№ 43 и 61 не могли иметь стабильных изотопов. Безуспешность многочисленных попыток их обнаружения в природе объяснялась тем, что вследствие своей радиоактивности эти элементы давным-давно распались. Что касается отсутствия элементов №№ 85 и 87, то здесь мнения расходились, но серьезные дискуссии не возникало, и объяснение вскоре было найдено после уточнения структур радиоактивных семейств.

В-третьих, окончательно утвердились принципы построения периодической системы. Понятие «период» интерпретировалось в рамках закономерностей построения электронных конфигураций атомов по мере возрастания Z . Сохранились и спорные проблемы: размещение в менде-

леевской таблице водорода, редкоземельных элементов, элементов триад и благородных газов. Попытки их решения вызвали появление множества различных модификаций графического изображения периодической системы. Но практически все эти модификации не выходили за рамки «информационного шума».

Фактически оставались неопределенными два момента: структура седьмого периода системы и проблема ее верхней границы: он должен был завершаться элементом с $Z = 118$ (аналогом радона). Пока же последним элементом в таблице, как и во времена Менделеева, оставался уран с $Z = 92$. Были все основания считать, что трансурановые элементы отсутствуют в природе вследствие их сильной радиоактивности; но это не было еще бесспорной истиной. Уже появились намеки на возможность синтеза ближайших трансуранов посредством бомбардировки урана нейтронами. Поэтому постановка вопроса о вероятном строении седьмого периода имела под собой основания.

Еще Н. Бор в начале 1920-х гг. высказывался о существовании в седьмом периоде «второго редкоземельного семейства», или ряда из четырнадцати $5f$ -элементов, хотя и не определял однозначно, в атоме с каким Z должен появиться $5f$ -электрон. Между тем, несомненное химическое сходство тория и циркония, протактиния и тантала, урана и вольфрама скорее наводило на мысль, что торий, протактиний и уран должны относиться к $6d$ -, а не к $5f$ -элементам, и, следовательно, появления второго семейства «редких земель» можно было ожидать уже в области трансурановых элементов. Попытки идентифицировать предполагаемые трансурановые элементы с $Z = 93-97$ (как продукты облучения урана медленными нейтронами), предпринимавшиеся в 1935—1938 гг., исходили из вероятной принадлежности их к $6d$ -элементам. Таким образом, уже в середине 1930-х гг. намечалась определенная аномалия в строении седьмого периода, по сравнению с шестым.

Попытки теоретически рассчитать величину Z , отвечающую первому появлению в атоме $5f$ -электрона, приводили к разноречивым результатам, притом не внушавшим достаточного доверия.

Причина «обрыва» естественной системы элементов на уране волновала ученых уже многие десятилетия, но не было сколь-либо конкретных высказываний по этому поводу, пожалуй, вплоть до середины 1920-х гг. Лежавшее, казалось бы, «на поверхности» ее объяснение, заключающееся в признании сильной радиоактивности трансуранов, не могло быть доказано, пока элементы с $Z > 92$ не стали предметом конкретных исследований.

Более или менее четкую позицию сформулировали Е. Рабинович и Э. Тило в своей классической монографии «Периодическая система элементов. История и теория». Они рассматривали две причины исчерпания системы на уране. Первая имела чисто ядерную подоплеку: нестабильность тяжелых ядер как следствие неустойчивости их собственной структуры. Вторая исходила из предположения, что неустойчивость ядер с большими Z каким-то неизвестным еще образом зависит от строения электронных оболочек соответствующих атомов: быть может, между электронами, которые вращаются на близких к ядру орбитах, и самими ядрами возникают взаимодействия, вызывающие неустойчивость ядер. Высказанные в общем виде, эти предположения, конечно, не могли быть в то время восприняты должным образом. Впоследствии оказалось, что в них содержится существенный резон. Если уран так и остался естественной верхней границей периодической системы, то спустя годы возникла куда менее определенная проблема ее искусственной верхней границы.

Такой, в общих чертах, представлялась совокупность знаний относительно явления периодичности шестьдесят лет назад.

В дневниковой записи 10 июля 1905 г. Менделеев замечал: «По видимости периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает...». Эти слова всецело оправдались. Закон периодичности получил физическое обоснование; была разработана теория периодической системы элементов, получившая определенное квантово-механическое обоснование; заполнились почти все пустовавшие клетки таблицы между водородом и ураном.

Прошедшее шестидесятилетие не ознаменовалось событиями столь же фундаментальной важности в плане интерпретации и углубления основ понимания феномена периодичности. Однако экспериментальные открытия и теоретические разработки способствовали появлению новых представлений о структуре периодической системы, о ее верхней границе и дали возможность выявить важные нюансы формирования электронных конфигураций атомов по мере роста Z .

Предметом дальнейшего изложения будут две основные проблемы: 1) искусственное получение новых элементов посредством ядерных реакций и проблема размещения трансурановых элементов в периодической системе; 2) получение химических соединений благородных газов.



Синтез химических элементов можно считать одним из величайших научно-технических достижений не только двадцатого столетия, но и всей творческой деятельности человечества вообще.

С 1937 по 1987 гг. провозглашалось открытие 22 новых элементов (с порядковыми номерами 43, 61, 85, 87 и 93—110) — это, ни много, ни мало, а $1/5$ часть всех элементов, охватываемых периодической системой в настоящее время.

Между тем, эти элементы неравноценны с точки зрения самого понятия «химический элемент», интерпретируемого как совокупность атомов с определенным зарядом ядра. Само понятие «открытие» в данном случае характеризуется иным содержанием. В классическом понимании открытие нового элемента означало выделение его из природных объектов (в виде простого вещества или в ряде случаев — первоначально в виде соединений, главным образом, оксидов) и четкое определение его химической индивидуальности. Несколькими иной была ситуация по отношению к обнаружению естественных радиоактивных элементов, когда первым «сигналом» о существовании их становилось измерение радиоактивных характеристик (период полураспада, тип распада). За единичными исключениями эти открытия без труда могли быть повторно воспроизведены, а сами элементы — получены в достаточных весовых количествах, что позволяло проводить всесторонние изучения их свойств.

Для синтезированных элементов дело обстояло существенно сложнее, причем проблема усложнялась по мере проникновения ядерного синтеза во все более далекие области Z , в связи с постоянным уменьшением продолжительности жизни соответствующих синтезированных нуклидов. Элементы с $Z \leq 100$ при первоначальных экспериментах могли быть получены и накоплены в следовых (в лучшем случае — микрограммовых) количествах. Но в дальнейшем технеций ($Z = 43$), прометий ($Z = 61$) и трансурановые элементы от нептуния ($Z = 93$) до эйнштейния ($Z = 99$) удалось выделить в виде металлов, а для плутония ($Z = 94$) и технеция — даже наладить многотоннажное производство (например, плутоний является основным «взрывчатым» компонентом в ядерной бомбе). Это обстоятельство позволило детально изучить различные свойства перечисленных элементов, причем результаты исследований имели немалое влияние на углубление понимания феномена периодичности, как это будет показано далее.

Когда же синтез шагнул в область элементов «второй сотни», оказалось, что периоды полураспада их изотопов, в основном, измеряются секундами и долями секунды. В результате ядерных реакций новые атомы синтезировались буквально в считанных количествах (например, в первых синтезах менделеевия с $Z = 101$ наблюдалось образование всего 17 атомов). Все это, очевидно, ставило весьма серьезные проблемы, касающиеся определения химической природы тяжелых трансуранов. Фактически все элементы в этой области Z , образно говоря, не имеют соответствующего «материального обеспечения». Они не могут быть накоплены в сколь-либо осязаемых количествах, и для осуществления новых физико-химических исследований их синтез всякий раз должен быть воспроизведен заново. Поэтому сама формулировка «открытие элемента» в данном случае приобретает иное звучание: доказательство возможности искусственного получения элемента с данным Z посредством определенной реакции ядерного синтеза.

Хотя в 1930-х гг. трансурановые элементы оставались еще «вещью в себе», вероятная структура седьмого периода таблицы Менделеева обсуждалась в работах ряда авторов. Обстоятельную их сводку опубликовал в 1938 г. Л. Квилл, предлагавший два варианта его построения. Согласно первому, на протяжении интервала $Z = 89—98$ (от актиния до гипотетической «экартути») происходит систематическое заполнение $6d$ -подоболочки, тогда как $5f$ -подоболочка заполняется в атомах с $Z = 99—112$; в этом случае структура седьмого периода резко отличается от структуры шестого. В соответствии со вторым, первый $5f$ -электрон появлялся в конфигурации атома с $Z = 95$, а последний — в атоме с $Z = 108$, т. е. $6d$ -элементы как бы разделились на две совокупности, разорванные «внутренней переходной группой» $5f$ -элементов. Эти построения во многом носили умозрительный характер, хотя на их основе Квилл и пытался предсказывать важнейшие химические свойства трансурановых элементов. Однако его воззрения не имели практически никаких последствий.

Существенной вехой в истории размещения трансурановых элементов стал синтез нептуния в 1940 г. Изучение его свойств показало, что он не является аналогом рения. В связи с этим был сделан вывод: именно с нептуния должна начинаться вторая «редкоземельная серия». В первой половине 1940-х гг. были синтезированы плутоний, америций и кюрий — совершен заметный прорыв в трансурановую область. Полученные сведения об их химическом поведении создали достаточные предпосылки для постановки на новом уровне вопроса о размещении трансуранов в периодической системе.

Появилась концепция, сформулированная Г. Сиборгом и получившая название актинидной: ей суждено было сыграть важнейшую роль в синтезе и изучении свойств новых транс-

урановых элементов. Впервые свои идеи Сиборг высказал в закрытом докладе 17 июля 1944 г., первая открытая публикация относится к концу 1945 г. Суть концепции Сиборга раскрывается в следующих словах: «Ряд актинидов. Элементы 90—94 расположены как раз под переходными элементами шестого периода Hf—Os (72—76), в которых заполняется электронная оболочка 5d. Переходные элементы Hf—Os сходны по своим химическим свойствам с соответствующими переходными элементами 4d в пятом периоде (Zr—Ru, 40—44). Если первые члены (90Th, 91Pa) группы 90—94 обнаруживают большее сходство в химических свойствах с первыми членами переходного ряда 5d (72Hf, 73Ta), то следующие члены (93Np, 94Pu) не проявляют практически никакого сходства с 75Re и 76Os или с 43Ma (Мазурий — старое название технеция. — Прим. ред.) и 44Ru. Это позволяет предположить, что заполняется электронная оболочка 5f. На основании одних только химических данных нельзя установить, является ли первым членом этого ряда элементов U. ...Мы выдвигаем здесь гипотезу о том, что ряд, подобный редким землям, начинается с Ac, так же как ряд лантанидов — с La. Поэтому мы можем назвать новый ряд «актинидами» и предположить, что первый 5f-электрон появляется у Th»*. Свою точку зрения Сиборг отразил в соответствующем варианте графического изображения периодической системы, где ряд актинидов располагался непосредственно под рядом лантанидов (как это принято в подавляющем большинстве современных вариантов таблицы Менделеева).

Между тем, Сиборг с самого начала считал, что совокупности лантанидов и актинидов не являются строго подобными. Его концепция в большей степени основывалась на учете особенностей последовательного заполнения 5f-подоболочки, нежели на оценке конкретных химических свойств актинидов: «Для некоторых элементов ряда актинидов вопрос о том, приписать ли им электроны 5f или 6d, является до некоторой степени академическим, так как энергия, необходимая для перехода из одной электронной оболочки в другую, может быть одного порядка с энергией химических связей. Электронная конфигурация элемента может меняться при переходе от соединения к соединению и даже при изменении физического состояния данного вещества»**. В результате Сиборг развил представление о наличии «смешанной» 5f—6d-подоболочки в атомах первой половины семейств актинидов, что в немалой степени сказывается на свойствах первых трансураниевых элементов. Оно, однако, не было принято должным образом во внимание, и принцип «подобия» лантанидов и актинидов был излишне абсолютизирован.

Синтез трансураниевых элементов, относящихся к актинидам (последним из них является nobelium с $Z = 102$) был осуществлен — с большими или меньшими трудностями — на протяжении 20 лет. Всестороннее изучение их свойств показало: в седьмом периоде системы свойства элементов по мере увеличения Z изменяются не так, как это имеет место в ряду лантанидов. Для актинидов характерно несравненно большее разнообразие степеней окисления. Если у лантанидов преобладающим является трехвалентное состояние, то в случае актинидов получены семивалентные производные нептуния, плутония и амерция, шестивалентные — кюрия; доказана аномально высокая стабильность степени окисления II у тяжелых актинидов от эйнштейния до nobelium; известны соединения одновалентного менделеевия.

Все эти факты свидетельствуют о заметном усложнении феномена периодичности в области элементов с $Z > 89$, что связано с так называемым размыванием периодичности (термин введен Д. Н. Трифоновым в 1970 г.). Оно определяется как нарушение четких границ в последовательном заполнении d- и f-подоболочек. «Размывание периодичности» впервые отмечается уже у лантанидов (появление первого 4f-электрона у церия, а не у лантана; наличие 5d-электрона в атоме гадолиния). У актинидов же это явление выражается гораздо резче — и здесь надо отдать должное представлениям Г. Сиборга о «смешанной» 6d—5f-подоболочке.

Подобная ситуация не могла быть предсказана с достаточной определенностью в 1930-х гг. — до реального ознакомления со свойствами трансураниев. Теперь же актуальным становится вопрос, насколько целесообразнее сохранять общепринятый способ размещения актинидов в периодической системе (с «расшифровкой» их ряда внизу таблицы Менделеева под рядом лантанидов), поскольку «формализм» парной аналогии элементов 5f-и 4f-элементов установлен с достаточной определенностью. Пожалуй, более отвечает положению вещей размещение актинидов не под рядом лантанидов, а справа от него.

По мере того, как синтез новых трансураниев продвигался в область все больших значений Z , особую остроту приобретал вопрос: где же предел синтеза? Каково критическое значение Z , выше которого ядра становятся настолько нестабильными, что исключается сама возмож-

* Цит. по: Химия изотопов // Сборник № 1, М., 1948. С. 34.

** См. там же. С. 36.

ность существования атомных структур материи? Теоретические расчеты, проведенные в 1950-х гг., давали для Z величины 108—110, и, казалось, достижение предела синтеза — всего лишь вопрос времени.

Однако, в середине 1960-х гг. положение изменилось. Была выдвинута гипотеза так называемых островков относительной стабильности (ООС), согласно которой предполагалась достаточно высокая стабильность ядер с некоторыми (магическими) значениями Z и N (число нейтронов) по отношению к спонтанному делению. В числе таковых отмечались ядра с $Z = 110, 114, 126$ и даже 164 и с $N = 184$ и 196 . Максимальные значения периодов полураспада оценивались в 10^{15} лет. Конечно, подобные ядра могли бы существенно быстрее разрушаться вследствие α - и β -распадов, но даже «усредненная» продолжительность их жизни вселяла определенные надежды на осуществление ядерных синтезов.

Гипотеза ООС стимулировала попытки практически осуществить синтезы некоторых «островных» ядер, оказавшиеся безрезультатными. Исследователи, предпринимавшие эти попытки, отдавали себе отчет, что в случае успеха пришлось бы иметь дело с единичными атомами «сверхэлементов», и оценка их химической природы явилась бы бесприммерно трудной задачей. Она могла в какой-то мере упроститься, если важнейшие свойства объекта синтеза удалось хотя бы ориентировочно предсказать! Например, заранее рассчитать вероятные электронные конфигурации и оценить основные свойства элементов 114 или 126 . Простой метод экстраполяции здесь едва ли был состоятельным, ибо он уже обнаружил свою ограниченность в области актиноидов. Как следствие, появилось много работ, в которых необходимые параметры рассчитывались с помощью ЭВМ по предварительно составленным программам. Феномен периодичности для области больших гипотетических значений Z оказался целиком во власти «компьютерной химии».

Принесенные ею плоды были неожиданными с точки зрения классического восприятия феномена периодичности. Вряд ли имеет смысл обсуждать их подробно, но четыре «открытия» компьютерной химии, пожалуй, заслуживают внимания.

Во-первых, то, что в области больших Z явление размытия периодичности по существу становится закономерным. Согласно расчетам, в атомах элементов гипотетического восьмого периода заполнение $5g$ -, $6f$ -, $7d$ - и $8p$ -подоболочек носит хаотический характер, что, разумеется, должно отражаться на свойствах соответствующих элементов. Во-вторых, это — предсказание возможности появления $8p$ -электрона в атоме с $Z = 121$, т. е. сразу после завершения $8s$ -подоболочки у элемента с $Z = 120$ (ранее же появление p -электронов по заполнении s -подоболочки имело место только во втором и третьем периодах системы). В-третьих, вывод о завершении восьмого периода на элементе с $Z = 164$ (а не на 168 -м, как это вытекало бы из простой экстраполяции построения периодической системы): в таком случае восьмой период содержал бы 46 элементов, а не 50 , «как положено». В-четвертых, «предвидение» совершенно необычной структуры девятого периода, должествующего состоять всего из 8 элементов (подобно второму и третьему). Его электронная запись ($9s^2 9p^2 8p^4$), предписываемая компьютером, говорит сама за себя: входящие в девятый период p -элементы неоднородны, ибо отвечают разным значениям главных квантовых чисел ($n = 8$ и 9).

В вышеизложенном тексте более уместным было бы сослагательное наклонение: «если бы...». В какой мере компьютерные «реалии» оказались бы в соответствии с действительным положением вещей, мы не знаем и, возможно, никогда не узнаем. Даже единичный прорыв в область «сверхэлементов», достижение хотя бы одного из островков «архипелага относительной стабильности» стало бы фундаментально важным событием. Но ядерная физика пока не располагает сколь-либо доступными и перспективными методами синтезов ядер с очень большими Z .

В настоящее время с достаточно высокой степенью достоверности можно утверждать об осуществлении синтеза элемента с $Z = 109$. Что касается получения элемента с $Z = 110$, то сообщения об этом появлялись, но они требуют подтверждения. Во всяком случае очевидно, что говорить о достижении «островка стабильности» не приходится, поскольку периоды полураспада измеряются долями секунды. Не исключено поэтому, что предел синтеза лежит где-то в этой области Z . О химической природе синтезированных «сверхэлементов» известно слишком мало (или почти ничего не известно). Строго говоря, они представляют интерес не столько с точки зрения феномена периодичности, сколько в плане изучения ядернофизических закономерностей. Пока же (разумеется, предварительно) можно было бы утверждать, что периодическая система элементов определенным образом себя исчерпала.

Гипотеза ООС стала своего рода «сумасшедшей идеей». Она как бы позволила заглянуть за горизонт, мысленно проникнуть в отдаленные области Z и пофантазировать об особенностях периодического изменения свойств гипотетических элементов с трехзначными порядковыми номерами. Но четверть века, минувшая со времени ее появления, не принесла ни од-

ного практического результата. Компьютерные расчеты, столь горячо и с таким интересом обсуждавшиеся, так и остались на бумаге, будучи не востребованными, лишь породив обильные, зачастую «полуфантастические» рассуждения о построении периодической системы в области ее восьмого и девятого периодов. Но все же этот всплеск теоретической мысли стал ярким событием за прошедшие шесть десятилетий эволюции учения о периодичности. Суждено ли гипотезе ООС пополнить перечень несостоятельных теоретических построений и целиком стать достоянием истории? Или же, оплодотворенная новыми дерзкими идеями, она возродится в какой-то иной модификации? Удастся ли в действительности осуществить синтез неведомых элементов с очень большими Z?

* * *

Получение химических соединений благородного газа ксенона в 1962 г. многими было воспринято как неожиданное событие и оценивалось даже как сенсация в химии. Между тем это открытие оказалось, пожалуй, запоздавшим по времени. В самом деле, не было непреодолимых препятствий, которые не позволили бы по крайней мере на три десятилетия раньше доказать возможность некоторых благородных газов вступать в химические взаимодействия.

Целесообразно поэтому сделать краткое отступление, тем более что имеется подходящий повод: в 1994 г. исполняется 100 лет со дня обнаружения первого благородного газа — аргона. Открытие было сделано одновременно и независимо в Англии физиком Дж. Рэлеем и химиком В. Рамзаем. В 1895 г. был найден земной гелий. В 1898 г. состоялось открытие неона, криптона и ксенона. Наконец, с 1898 г. удалось идентифицировать естественные изотопы радона (торон, радон и актинон).

После идентификации аргона выяснилось, что он отличается исключительной химической инертностью; ее не могли поколебать самые сильные реагенты, даже свободный фтор. Подобная «бездеятельность» оказалась присущей и другим благородным газам. Новым газообразным веществам некоторые исследователи отказывали в праве считаться самостоятельными химическими элементами. Однако были определены их атомные веса и другие количественные характеристики, в связи с чем стало невозможным отрицать их элементарный характер. Встал вопрос о размещении благородных газов в периодической системе. Он получил решение в 1900 г.: совокупность элементов от гелия до радона поместили в специальную нулевую группу таблицы Менделеева, расположенную между VII (галогены) и I (щелочные металлы) группами. Подобная модификация системы способствовала упрочению ее структуры и фактически придала ей современный вид.

В первые десятилетия XX в. предпринимались единичные попытки получения химических соединений благородных газов. В 1916 г. под их инертность, казалось бы, была подведена определенная теоретическая база. В соответствии с предложенными В. Косселем и Г. Льюисом электронными теориями химической связи, прочно утвердилось представление об особой устойчивости конфигурации внешней электронной оболочки атомов благородных газов (двухэлектронной для гелия и восьмиэлектронной для неона — радона). Оно как бы накладывало запрет на химию элементов нулевой группы.

Между тем, тот же В. Коссель отнюдь не отрицал принципиальной возможности получения фторидов ксенона и даже криптона, основываясь на уменьшении величин ионизационных потенциалов в ряду гелий — ксенон. В 1924 г. А. фон Антропов предполагал, что высшая валентность благородных газов может достигать восьми, и предпринял безрезультатную попытку синтеза соединений криптона с хлором и бромом. Спустя 10 лет Л. Полинг с достаточной определенностью предсказывал существование XeF_4 , XeF_6 и, с меньшей вероятностью, XeF_8 . Раздобыв небольшое количество ксенона, Полинг поручил своему ассистенту Д. Иосту и студенту А. Кею синтезировать фторид ксенона. Ими действительно было получено небольшое количество твердого вещества. Спектроскопическое исследование привело к выводу, что содержание в нем ксенона весьма предположительно. Психологические последствия этой неудачи состояли в том, что убеждения в химической инертности благородных газов получили поддержку. Причины же неудачи, как можно судить теперь, заключались в плохо отработанной технике эксперимента, в частности, в отсутствии навыка оперирования со свободным фтором. Однако, прояви Полинг больше настойчивости, первый синтез химического соединения благородного газа мог бы состояться в 1930-х гг.

Честь получения первого химического соединения благородных газов принадлежит профессору Калифорнийского университета Н. Бартлетту. О своем открытии он сообщил в мае 1962 г.

Предшествующие событию обстоятельства развивались следующим образом. В 1957 г. в Аргоннской национальной лаборатории (США) изолировали гексафторид платины PtF_6 . Спустя 5 лет Н. Бартлетт и Дж. Ломан обнаружили, что это соединение является исключительно сильным окислителем. Настолько сильным, что способно окислять молекулярный кислород. Ими было получено твердое вещество ориентировочной формулы $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$, содер-

жавшее молекулярный ион кислорода O_2^+ . Это и навело Бартлетта на мысль, что гексафторид платины может быть использован как реагент для окисления благородных газов. Наиболее подходящим представлялся ксенон, поскольку его ионизационный потенциал (12,13 В) был даже ниже ионизационного потенциала кислорода (12,2 В). Еще перспективнее мог бы оказаться радон (10,7 В), но эксперименты с ним были слишком затруднены вследствие короткого времени жизни и сильной α -активности его изотопов.

То, чего добивались химики на протяжении почти 70 лет, совершилось до удивления просто: в первом же своем эксперименте Бартлетт обнаружил, что ксенон окисляется так же легко, как и молекулярный кислород. При взаимодействии гексафторида платины и ксенона получалось оранжево-желтое твердое вещество — гексафторплатинат ксенона $Xe[PtF_6]$.

Это и было первое настоящее химическое соединение благородного газа.

Хотя публикация Бартлетта об открытии в первый момент была встречена с недоверием, оно оказалось весьма неподражаемым. Буквально в ближайшие недели синтез был воспроизведен в нескольких лабораториях. Более того, в Аргоннской лаборатории Г. Классен, Г. Селиг и Дж. Малм впервые получили бинарное соединение: тетрафторид ксенона XeF_4 . Затем были получены другие фториды (XeF_2 , XeF_6) и оксифторид ($XeOF_2$). Столь впечатляющие успехи вызвали среди химиков уже некоторую растерянность, и один из исследователей с «мрачным» юмором охарактеризовал сложившуюся ситуацию как «кошмар фторидов ксенона». Так появилась на свет новая область неорганической химии — химия благородных газов. О том, насколько стремительным был ее прогресс, свидетельствует следующий факт: спустя всего 9 месяцев после открытия Бартлетта в Аргоннской лаборатории состоялась первая Конференция по химии благородных газов. За два дня ее работы было сделано более 50 докладов; они составили книгу объемом в 400 страниц.

Оказалось, что фториды ксенона образуются и при прямом взаимодействии элементов (уместно вспомнить попытки Полинга, предпринимавшиеся тремя десятилетиями раньше). Помимо соединений, содержащих ксенон, в настоящее время известны (в гораздо меньшем количестве) также соединения криптона и радона и единичные неустойчивые производные аргона.

В какой же мере успехи химии благородных газов оказали влияние на развитие представлений о периодичности? Этот вопрос был поставлен перед выступавшим на Конгрессе чистой и прикладной химии (Москва, 1965) Дж. Малмом. Докладчик ответил, что об этом не имеет пока смысла говорить, ибо существует лишь химия ксенона. Тем не менее, уже в 1965—1966 гг. было опубликовано несколько вариантов графического изображения периодической системы, в которых все благородные газы размещались в главной подгруппе VIII группы, а нулевая группа вообще упразднялась. Впоследствии этот прием стал фактически общепринятым; и его рациональность основывалась на том, что VIII группа теперь становилась «аналогичной» прочим группам, т. е. содержала и главную, и побочную (элементы триад) подгруппы.

На наш взгляд, подобное решение представляется излишне категоричным: исключение из структуры системы нулевой группы в целом вряд ли обосновано. Благородные газы все же относятся к инертным элементам в том смысле, что они полностью лишены окислительных свойств. Кроме того, химические соединения, по существу, удалось получить только для ксенона, криптона и радона, позднее сообщалось о некоторых малоустойчивых соединениях аргона. Что касается неона и гелия, то известные к настоящему времени результаты мало достоверны, и говорить о принципиальной возможности синтеза их сколь-либо устойчивых соединений едва ли имеет смысл.

Поэтому нулевую группу как структурный фрагмент системы целесообразно сохранить для гелия и неона, и не только из-за их химической инертности. Эти элементы, по сравнению с другими благородными газами, имеют характерную особенность электронной конфигурации атомов: K - и L -оболочки, отвечающие значениям главных квантовых чисел $n = 1$ и 2 , в них заполнены целиком. В то же время в атомах аргона, криптона, ксенона и радона внешние оболочки отнюдь не являются завершенными. В этом факте состоит дополнительное обоснование статуса нулевой группы для гелия и неона. Что касается прочих благородных газов, то против выделения их в главную подгруппу восьмой группы едва ли следует возражать. Подобный графический прием, конечно, допускает возражения, но все же он достаточно четко отражает существенные особенности благородных газов.

Двадцать пять лет назад, 1 марта 1969 г., в Музее-Архиве Д. И. Менделеева в Ленинграде собрались ученые, изучающие жизнь и деятельность создателя учения о периодичности. Ими был принят текст послания к будущим исследователям, которым предстоит отмечать 150-летие периодического закона в 2019 г. В послании выражалась надежда, что потомкам удастся стать свидетелями нового «развития» и новых «надстроек» в познании явления периодичности.

Ныне мы находимся на полпути к этой предстоящей знаменательной дате. Поэтому имеет смысл подвести определенные итоги и попытаться, хотя бы в самых общих чертах, предположить, в каких направлениях можно было бы ожидать новых достижений.

Предшествующая четверть века, наряду с некоторыми оправдавшимися надеждами, принесла и немало разочарований. Продвинулся вперед синтез трансурановых элементов. Большие успехи достигнуты в изучении химии актиноидов. Получено около 200 соединений благородных газов. Но не состоялся стимулировавшийся гипотезой об «островках относительной стабильности» прорыв в области сверхтяжелых элементов, хотя и предпринимались попытки синтеза некоторых из них. До сих пор не прекращаются дискуссии о названиях синтезированных элементов, начиная с $Z = 103$: дело в том, что однозначное определение имен «первооткрывателей» оказалось сложной задачей из-за нередко противоречащих друг другу результатов работ отечественных, американских и немецких авторов. Теперь принято решение учитывать относительную долю реального вклада каждого исследовательского коллектива, принимавшего участие в синтезе того или иного элемента.

Продолжались работы, ставившие задачей более глубокое теоретическое обоснование принципов построения реальной схемы электронных конфигураций атомов с применением квантово-механических методов. Однако в них речь шла лишь об уточнении отдельных нюансов, а не о каких-либо глобальных выводах. В то же время получили развитие принципиально иные, чисто математические способы интерпретации структуры периодической системы, использующие представления теории групп, теории множеств и теории чисел. Однако к «химическим реалиям» системы элементов они фактически отношения не имеют.

Что же можно сказать в отношении двадцатипятилетия предстоящего?

В плане получения новых соединений благородных газов едва ли можно ожидать существенно новых достижений. Видимо, их химия, по праву ставшая новой ветвью неорганической химии, во многом уже исчерпана. Вероятны уточнения в области изучения актиноидов. Пожалуй, наибольший интерес представят исследования элементов в интервале $Z = 104 - 109$; теория предсказывает для них специфическое поведение по сравнению с d -элементами предшествующих периодов. Ныне задача заключается в том, чтобы попытаться синтезировать новые, более долгоживущие изотопы с периодами полураспада, измеряемыми хотя бы долями минуты. Тогда достаточно детальное определение их основных химических характеристик стало бы реально осуществимым.

По-прежнему остается открытым сакраментальный вопрос о пределе синтеза новых элементов — о верхней границе периодической системы. В данном случае следует воздержаться от каких-либо прогнозов; возможно и оправдается высказанное выше предположение, что периодическая система себя фактически уже исчерпала. Впрочем, едва ли следует обрывать изложение на пессимистической ноте: в истории учения о периодичности было немало совершенных неожиданных открытий, которые придавали новый импульс его развитию.

В заключение мы считали целесообразным привести перечень некоторых публикаций, посвященных проблемам эволюции учения о периодичности за последние 60 лет (некоторые из них посвящены истории этого учения в целом). Следует подчеркнуть, что значительное большинство монографий написано отечественными исследователями.

Список литературы

1. Рабинович Е., Тило Э. Периодическая система элементов. История и теория. М.-Л., 1933.
2. Труды Юбилейного Менделеевского съезда. Т. 1—2. М.-Л., 1937.
3. Quill L. The transuranium elements // Chem. Rev. 1938. V. 23. P. 82—155.
4. Seaborg G. The chemical and radioactive properties of the heavy elements // Chem. Eng. News. 1945. V. 23. P. 2190—2193.
5. Спицын В. И. Современное развитие периодического закона Д. И. Менделеева // Дмитрий Иванович Менделеев. Жизнь и труды. М., 1957.
6. Кедров Б. М. День одного великого открытия. М., 1958.
7. Noble Gas Compounds. Chicago — London, 1963.
8. Трифонов Д. Н. Редкоземельные элементы и их место в периодической системе. М., 1966.
9. Ключковский В. М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения ($n + d$ -групп. М., 1968.
10. Трифонов Д. Н. Структура и границы периодической системы. М., 1968.
11. Spronsen van J. W. The periodic system of chemical elements. A History of the First Hundred Years. Amsterdam—London—New York, 1969.
12. Сто лет периодического закона химических элементов. М., 1969.
13. Кедров Б. М., Трифонов Д. Н. Закон периодичности и химические элементы. Открытия и хронология. М., 1969.
14. Трифонов Д. Н. Периодичность четкая и размытая // Природа. 1970. № 5. С. 84—91.
15. Трифонов Д. Н. О количественной интерпретации периодичности. М., 1971.

16. Флеров Г. Н., Звара И. Химические элементы второй сотни // Препринт ОИЯИ Д7 — 6013. Дубна, 1971.
17. Периодический закон и строение атома. М., 1971.
18. Сто лет периодического закона химических элементов. Доклады на пленарных заседаниях Юбилейного менделеевского съезда. М., 1971.
19. Румер Ю. Б., Фет А. И. Группа $Spin(4)$ и таблица Менделеева // Теоретическая и математическая физика. 1971. № 9. С. 211—215.
20. Демков Ю. Н., Островский В. Н. Правило заполнения $(n + l)$ в периодической системе Менделеева и фокусирующие потенциалы // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. С. 125—132.
21. Novatto O., Berrondo M. Approximate symmetry of the periodic table // Journ. Phys., B: Atom. and Mol. Phys. 1972. V. 5. P. 1104—1100.
22. Barut A. Group structure of the periodical table // Rutherford Centennial Lectures. New Zealand, 1972.
23. Трифонов Д. Н., Кривомазов А. Н., Лисневский Ю. И. Учение о периодичности и учение о радиоактивности. Комментированная хронология важнейших событий. М., 1974.
24. Кедров Б. М., Трифонов Д. Н. О современных проблемах периодической системы. М., 1974.
25. Трифонов Д. Н. Моделирование и модели в учении о периодичности // Моделирование в теоретической химии. М., 1975.
26. Прогнозирование в учении о периодичности. М., 1976.
27. Трифонов Д. Н., Кривомазов А. Н., Лисневский Ю. И. Химические элементы и нуклиды. Специфика открытий. М., 1980.
28. Учение о периодичности. История и современность. М., 1981.
29. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. XXVIII. № 6. (Номер посвящен 150-летию со дня рождения Д. И. Менделеева.)
30. Петрова И. А. Историко-научный анализ вариантов графического изображения периодической системы элементов. Дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук. М., ИИЕТ, 1983.
31. Романовская Т. Б. История квантово-механической интерпретации периодичности. М., 1986.
32. Трифонов Д. Н., Кремлякова Н. Ю. Актинидная теория: ее прошлое и настоящее // ВИЕТ. 1986. № 3. С. 75—83.
33. Мельников В. П., Дмитриев И. С. Дополнительные виды периодичности в периодической системе Д. И. Менделеева. М., 1989.
34. Флеров Г. Н., Звара И., Тер-Акопян Г. М., Щеголев В. А., Михеев В. Л. История трансфермиевых элементов // Препринт ОИЯИ Д7—89—820. Дубна, 1989.
35. Трифонов Д. Н. Версия—2 (К истории открытия периодического закона Д. И. Менделеевым) // ВИЕТ. 1990. № 2. С. 25—36; № 3. С. 20—32.

350

лет со дня рождения Оле Кристенсена Рёмера (25.IX.1644—19.IX.1710), датского астронома, профессора Копенгагенского университета с 1681 г. Родился в Орхусе. В 1675 г. по наблюдениям затмений спутников Юпитера определил скорость распространения света. Изобрел несколько астрономических инструментов: меридианный круг, экваториал с часовым кругом и кругом склонений и др. Пользуясь ими, определил склонения и прямые восхождения более 1000 звезд.

250

лет со дня рождения Жана Батиста Пьера Антуана Ламарка (1.VIII.1744—18.XII.1829), французского естествоиспытателя, члена Парижской АН с 1783 г. Родился в Базантене (Пикардия). В 1772—1776 гг. изучал ботанику и медицину в Париже. 24 года руководил кафедрой беспозвоночных животных в Музее естественной истории в Париже. Разрабатывал классификацию и систематику растений, пытаясь построить «естественную» систему растений. В 1794 г. впервые разделил всех животных на позвоночных и беспозвоночных, а беспозвоночных — на 10 классов. Сформулировал положение о роли среды в возникновении многообразия форм живых существ. Развивал взгляды о постепенном повышении организации живых существ от простейших до человека в результате усложнения их строения. Изложил свое эволюционное учение в книге «Философия зоологии» (1809). Автор книги «Французская флора» (1778) и труда «Естественная история беспозвоночных животных» (1815—1822), содержащего описание всех известных в то время родов и видов беспозвоночных.

225

лет со дня рождения Жоржа Кювье (23.VIII.1769—13.V.1832), французского зоолога, члена Парижской АН с 1795 г. и Французской академии с 1818 г. Родился в Монбельяре (Эльзас). В 1788 г. окончил Каролинскую академию в Штутгарте. С 1794 г. занимался научной и педагогической работой, создал в Парижском университете факультет естественных наук. В основу своих исследований животных положил принцип «корреляции органов». Одновременно с К. М. Бэрм разработал понятие о типах в зоологии, впервые объединил в один тип позвоночных классы млекопитающих, птиц, амфибий и рыб. В основу классификации положил строение нервной системы. В 1812 г. заложил основы сравнительной анатомии и палеонтологии. Используя принципы «корреляции органов» и «функциональной корреляции» смог реконструировать целые ископаемые организмы по немногим, найденным при раскопках частям. Отрицал учение Ж. Б. П. А. Ламарка об изменчивости живой

природы и положение Э. Жоффруа Сент-Илера о единстве организации животных. В 1817—1824 гг. выдвинул теорию катастроф, пытавшуюся объяснить смену фаун в различные периоды истории Земли.

225

лет со дня рождения Александра Фридриха Вильгельма Гумбольдта (14.IX.1769—6.V.1859), немецкого естествоиспытателя-энциклопедиста, географа и путешественника, члена Берлинской АН с 1800 г. Родился в Берлине. Учился во Франкфурте-на-Одере (1787—1789), Геттингене (1789—1790), во Фрейбергской горной академии (1791—1792); изучал естествознание, филологию, экономику, горное дело. В 1780-х гг. посетил почти все европейские страны. В 1799—1804 гг. изучал природу Центральной и Южной Америки. В 1827 г. читал лекции в Берлинском университете. В 1829 г. совершил путешествие по России до Китая, обследовал Каспийское море. Проводил разносторонние исследования природных ресурсов, географии, климата, животного и растительного мира, этнографии, истории, состояния промышленности стран Америки, Азии и Европы. Результатом его путешествия в Америку стал 30-томный труд «Путешествие в равноденственные области Нового Света в 1799—1804». Проводил многочисленные ботанические исследования. Обнаружил связь между климатом и характером растительности. Сделал попытку установления ботанико-географических областей. Развивал экологическое направление в географии растений. Собрал множество данных о жизни животных. Много лет работал над оставшимся неоконченным сочинением «Космос» (т. 1—5, 1845—1862), где обобщал все имевшиеся в то время знания о Вселенной и Земле. Основоположник географии растений, геофизики, гидрографии и сравнительной климатологии.

175

лет со дня рождения Джорджа Габриэля Стокса (13.VIII.1819—1.II.1903), английского физика и математика, члена Лондонского королевского общества с 1851 г., его президента в 1885—1890 гг., члена Парижской АН. Родился в Скрине (Ирландия). В 1841 г. окончил Кембриджский университет, с 1849 г. — профессор этого университета. В 1845 г. разработал теорию вязкости жидкостей, математическую теорию движения вязкой жидкости (уравнение Навье—Стокса). В 1851 г. вывел формулу, определяющую силу сопротивления движению шара в неограниченно вязкой жидкости (закон Стокса), заложив тем самым основы научной гидродинамики. Связал уравнения гидродинамики с уравнениями теории упругости и с уравнениями распространения света в упругой среде (эфире). Установил зависимость интен-