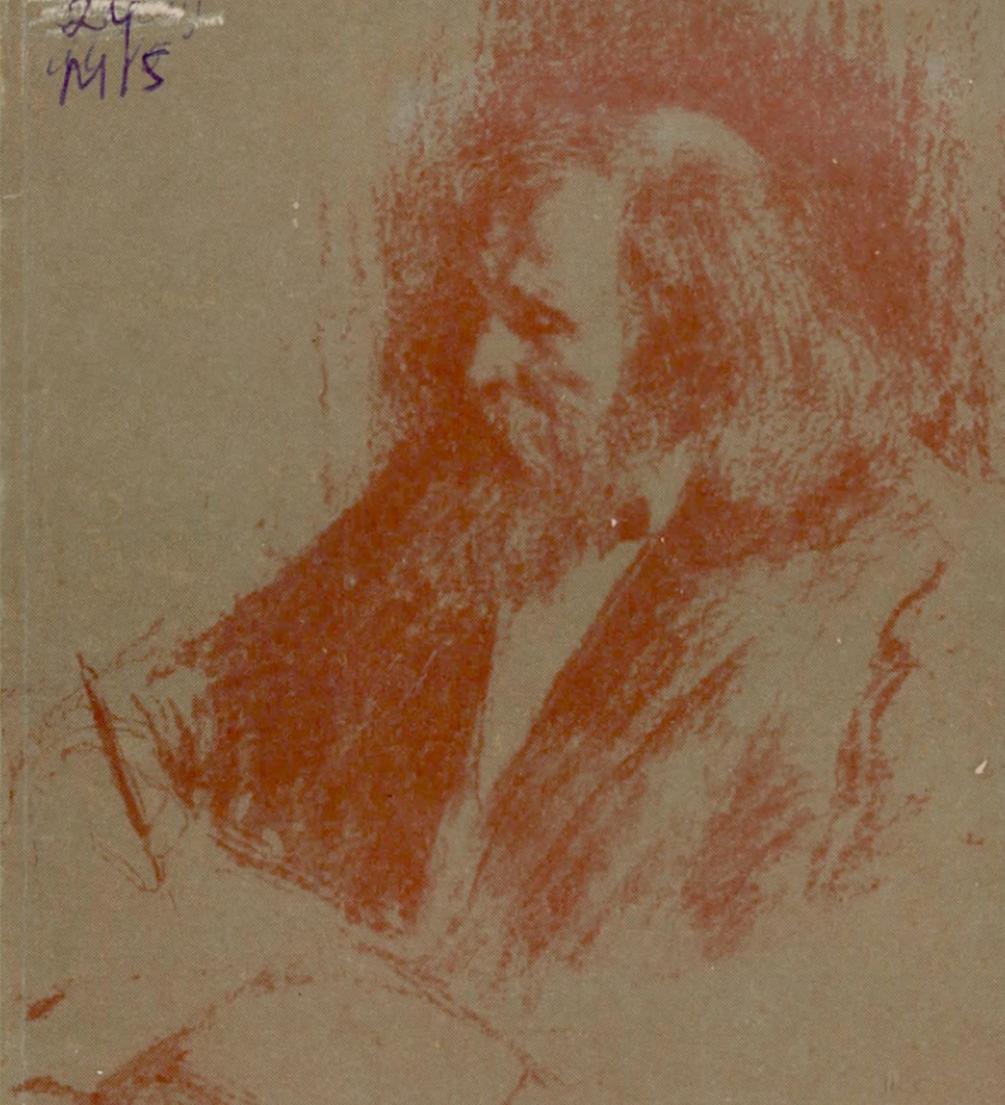


24
44/5



А.А. МАКАРЕНЯ

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ

О РАДИОАКТИВНОСТИ
И СЛОЖНОСТИ
ЭЛЕМЕНТОВ

24
1115

А. А. МАКАРЕНЯ

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ
О РАДИОАКТИВНОСТИ
И СЛОЖНОСТИ
ЭЛЕМЕНТОВ

100842
100877

Издание 3-е, переработанное
и дополненное

Сурхандарьинская
ОБЛБИБЛИОТЕКА
ИМ. ГОГОЛЯ

ADIB SOBIR TERMIZIY NOMIDAGI
SURXONDARYO VILOYATI AXBOROT
KUTUBXONA MARKAZI
Kat. № 62960
200 7 у.



МОСКВА АТОМИЗДАТ 1975

54(09)
М15
УДК 539.16(092)

Макареня А. А.
М15 Д. И. Менделеев о радиоактивности и сложности элементов. Изд. 3-е, перераб. и доп. М., Атомиздат, 1975.

112 с., 13 ил.

В книге освещаются взгляды Д. И. Менделеева на природу элементов, раскрываются причины его скептического отношения к некоторым положениям учения о строении материи, формировавшегося на рубеже XIX и XX веков.

На основе материалов архива и библиотеки Д. И. Менделеева показаны особенности научного творчества ученого, историческая обусловленность его восприятия открытий, сделанных другими учеными.

В книге впервые приведены фотокопии некоторых документов из архива Д. И. Менделеева.

Издание рассчитано на широкий круг читателей, интересующихся историей атомной физики и психологией научного творчества.

54(09)

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Настоящее издание отличается от предыдущих как по замыслу, так и по насыщенности архивными материалами. В первых двух изданиях (1963 и 1965 гг.) автор ставил задачу изложить сущность взглядов Д. И. Менделеева на природу элементов и на открытое при его жизни явление радиоактивности. В вышедшей затем монографии «Д. И. Менделеев и физико-химические науки» (Атомиздат, 1972 г.) эта тема получила дальнейшее развитие и освещение как тесно связанная со всем научным творчеством Д. И. Менделеева, с особенностями его научного метода.

Автор приглашает читателя заглянуть в творческую лабораторию выдающегося естествоиспытателя XIX века и ознакомиться с записными книжками и рукописями ученого, книгами его библиотеки, письмами. Это даст возможность понять не только результаты научного творчества ученого, но и восприятие научных открытий, рождение новых научных гипотез, причину гибели одних воззрений и рождения других. Читатель увидит, в каких условиях происходило формирование нового этапа в учении о природе элементов как части учения о строении материи.

Истина, конечно, одна и вечна, но надо думать из всего свершившегося и узнанного миром, что истина познается и доступна только по частям, мало-помалу, а не разом в общем своем целом и что пути для отыскания частей истины многообразны.

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ. К ПОЗНАНИЮ РОССИИ

ВВЕДЕНИЕ

В 1971 г. в серии «Науковедение. Проблемы и исследования» вышла книга «Научное открытие и его восприятие» («Наука», 1971 г.). В ней впервые в историко-научном плане была раскрыта проблема восприятия научных открытий. Один из научных работников в статье «Сопротивление ученых научному открытию» указал на то, что «сопротивление» есть постоянно действующий фактор в науке, что под его влиянием находятся все ученые либо в качестве испытывающих сопротивление, либо в качестве сопротивляющихся новым идеям.

Другой стороной этой проблемы является неопределенность прогнозирования или диагностических признаков открытий.

Все это имеет самое непосредственное отношение к рассматриваемой нами теме. В 1869 г. Д. И. Менделеев открыл периодический закон и находился в положении критикуемого, что, впрочем, потом не помешало некоторым критикам оспаривать приоритет в этом открытии. В 1896 г. А. Беккерель открыл явление радиоактивности, и одним из критиков некоторых новых положений стал Д. И. Менделеев.

По-видимому, разобраться в этом противоречии будет небезынтересно современному читателю, если учесть, что и в XX веке было немало подобных случаев.

Для детального знакомства с поставленной проблемой представляется прекрасная возможность: к нашим услугам архив и библиотека Д. И. Менделеева, где хранятся письма и рукописи современников великого ученого, его записные книжки и подготовительные материалы к работам, книги с пометками ученого. Благодаря этому мы сможем проследить ход мысли автора «Основ химии» и периодической системы химических элементов, мы смо-

жем увидеть пути проникновения научной информации в творческую лабораторию ученого. Это даст возможность воссоздать историческую ситуацию, определившую столкновение «традиционной» и «новой» точек зрения.

Однако предложим вначале рабочую модель анализа той темы, за развитием которой мы собираемся следить. В уже упомянутой книге о восприятии научных открытий помещена статья академика Б. М. Кедрова «Научное открытие и информация о нем». В ней приводятся слова К. Маркса, прямо относящиеся к подобному случаю: «...Способ изложения не может с формальной стороны не отличаться от способа исследования. Исследование должно детально освоиться с материалом, проанализировать различные формы его развития, проследить их внутреннюю связь. Лишь после того как эта работа закончена, может быть надлежащим образом изображено действительное движение. Раз это удалось и жизнь материала получила свое идеальное отражение, то может показаться, что перед нами априорная конструкция»¹.

Итак, приняв тезис К. Маркса о двух противоположных путях движения научной мысли, обратимся к материалам менделеевского архива и библиотеки, к работам самого ученого, которые помогут воспроизвести истинную картину.

Наше исследование будет построено по следующему плану. Вначале мы рассмотрим, как Менделеев анализировал сведения о свойствах атомов и природе элементов до и после открытия периодического закона, затем проследим за ходом менделеевской мысли о формах движения материи, как результатах методологического анализа тех проблемных ситуаций, которые возникали в науке и, наконец, обратимся собственно к восприятию открытия явления радиоактивности.

В таком изучении нам помогут два обстоятельства: самобытное изложение, содержащее мотивировку «личного восприятия», которое отличает работы Менделеева, и расположение работ в библиотеке по определенной системе, находящейся в соответствии с научным методом ученого.

Наконец, важно указать и на тот факт, что среди сохранившихся рукописей мы находим черновики брошюры «Химическое понимание мирового эфира», Лондонского чтения («Фарадеевская лекция»), соответствующего

¹ Маркс К., Энгельс Ф. Собр. соч. Изд. 2-е, т. 23, с. 21.

раздела седьмого издания «Основ химии» — «О радиоактивных веществах», некоторые записи (о посещении лаборатории М. Кюри в Париже), отчет М. В. Иванова об изучении «разрядной способности радия», черновик письма Ф. Гизелю и другие документы, которые дают возможность (включая дешифровку зачеркнутых частей работ) увидеть ход мыслей и поисков, чего мы, как правило, не узнаем из напечатанных трудов. Все это позволяет считать выбранный нами путь правильным.

**ОСОБЕННОСТИ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ
НАУЧНОГО ТВОРЧЕСТВА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
В ОБЛАСТИ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА,
СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВА**

Даже среди тех естествоиспытателей прошлого, которые интересовались широким кругом вопросов, называемых теперь науковедческими, Менделееву по праву принадлежит одно из ведущих мест.

Хотя Менделеев не написал ни одной специальной работы по истории химии, можно утверждать, что во всех своих трудах он выступает как зрелый историк химии. Эта особенность научного творчества ученого проявилась наиболее ярко в его учебниках и монографиях (их более 20), причем в этих сочинениях дан не только необходимый исторический экскурс в недавнее прошлое, столь характерный для сочинений подобного рода, но и проведен историко-логический анализ развития того или иного вопроса за десятки, а иногда и сотни лет. Более того, можно утверждать, что вся деятельность Менделеева, все его основные исследования и программа работ, а также наиболее значительные открытия (периодический закон, учение о растворах и др.) в немалой степени связаны и вызваны этим осознанным отношением к прошлому, настоящему и будущему науки. Изучение истории науки — неотъемлемая часть его методологической позиции.

Такая точка зрения подтверждается многими фактами. Так, Д. И. Менделеев выдвинул общую концепцию развития науки, утверждая историческую обусловленность развития науки. Уже в ранних своих работах («Изоморфизм» и «Удельные объемы») он сделал первые научные выводы, анализируя труды ученых первой половины XIX века. Вопросы истории химии освещались в первом лекционном курсе Менделеева («Историческая и теоретическая часть химии»). Все свои научные выводы он и в дальнейшем соотносил с общим развитием наук и химической науки в частности.

В своих работах Менделеев дал довольно полную картину истории атомно-молекулярного учения и новейших представлений о составе, строении и свойствах вещества, включая историю учения о валентности, химическом соединении, растворах и т. п. В предисловии к монографии «Исследования водных растворов по удельному весу» Менделеев писал: «Хотел труд свой сделать лишь сборником проверенного материала для суждения о зависимости уд. веса растворов от состава, а теперь мое исследование выступает как попытка осветить гипотетическим воззрением всю совокупность данных о растворах»¹. И далее: «Знаю, что вместо уверенности и законченности, какую получило бы мое исследование, если бы оно ограничилось аналитической или практической стороною предмета, теперь оно стало полно предположений, нуждающихся еще в дальнейшей проверке, а потому не имеет облика законченности... Пусть выступит оно уже теперь в виде последовательного развития мысли, без облика законченности, пусть вызовет сопротивление, противоречия по виду обычным учениям о растворах как физико-механических агрегатах»².

К этому тезису Менделеев сделал такое примечание: «В действительности же проводимые мною гипотезы суть только новые формы развития давно принятой мысли, потому что самое представление об атомах уже по существу своему все химическое сводит на механическое. И в этом величайшее значение атомизма, так как наука по своей природе все, вновь узнаваемое, должна сводить к ранее постигнутому. Математика развилась ранее механики, астрономии, физики, а потому эти последние сводятся на математику, а сущность астрономических, физических и химических учений выражается в представлениях механического свойства, потому что по простоте начал и очевидности явлений механика развилась ранее других опытных знаний. Астрономия старше физики и химии, и вот наши представления об атомах и частицах суть не что иное, как перифраз астрономических представлений о звездах, солнцах, планетах, спутниках и кометах. В науке, как в жизни, царствует строгая историческая последовательность. По ней физиология и биология, как оно и есть, должны

¹ Менделеев Д. И. Растворы. Л. — М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 388.

² Там же, с. 389.

свои учения сводить к физике и химии. Должно этого ожидать — по духу истории человеческой мысли»¹.

Через два года в «Основах химии» в главе, посвященной периодическому закону, он писал: «Сущность понятий, вызывающих периодический закон, кроется в общем физико-химическом начале соответствия, превращаемости, эквивалентности сил природы. От массы вещества находятся в прямой зависимости тяготение, притяжение на близких расстояниях и много иных явлений. Нельзя же думать, что химические силы не зависят от массы. Зависимость оказывается потому, что свойство простых и сложных тел определяется массами атомов, их образующих»².

Из этих высказываний становится ясно, почему Менделеев последовательно придерживается некоторых моделей, основанных на законах и понятиях механики. Именно они лежали в основе современного ему учения о строении материи, о силах взаимодействия, наблюдаемых в природе. Не случайно он называл классиками естествознания Галилея, Ньютона и Коперника.

Д. И. Менделеев понимал, что все увеличивающийся поток информации должен отразиться на всем содержании науки и образования. В его записной книжке, которую он вел в 1896 г., имеется такая запись: «Крупное... оказалось и оказывается механическим, зависящим от положения, мелкое — химично, индивидуально. Чтобы быть крупным, надо уловить общее в индивидуальном». И далее: «Никакая наука не дошла до конца, техника вдвойне, потому что опирается на науки и сама наука. Можно излагать только современное, то, что поучительно в прошлом, и то, что желательно или возможно в предстоящем».

Учение о веществе в научном творчестве Д. И. Менделеева

В 60-е годы благодаря работам А. М. Бутлерова и его школы, а также других химиков в области органического синтеза (Вюрц, Бертло, Кекуле и др.) было достигнуто немало крупных результатов, на базе которых развились многие отделы органической химии. Уже через 20—30 лет

¹ Здесь и далее полужирным шрифтом выделены слова, на которые хотел обратить внимание читателей автор данной книги.

² Менделеев Д. И. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 467.

возникла стереохимия, а затем химическая кинетика органических молекул. В этот период широко обсуждались понятия, которые касались, как теперь известно, сферы действия валентных электронов. Поскольку тогда еще не были выяснены законы образования связей между атомами, многие из предложенных понятий и гипотез подвергались критике.

Начало дискуссиям о взаимосвязи состава и строения веществ положено, по-видимому, Кекуле с его идеей о постоянной валентности, а затем и Бутлеровым- (особенно попытки применить теорию строения к «химическому» строению неорганических соединений). Выяснение области применения новых понятий — одна сторона этих дискуссий. Другая отражает два направления в рассмотрении химических явлений: динамическое и статическое.

Известно, что понятие о постоянной валентности углерода наряду с понятием о молекуле служило А. М. Бутлерову основанием для разработки химической теории строения органических соединений.

Отношение Д. И. Менделеева к этой теории хорошо выражено в записи на титульном листе четвертого издания «Основ химии» (1881 г.): «Объект химии не одно тело, не одно пространство, но и явление во времени. От этого и исходные точки разные. Одни представляют его исключительно в пространстве, а другие лишь во времени. Надо в том и другом».

Эту позицию ученого подтверждает и такая фраза: «Атомы структурных понятий это мертвые фигуры шахматной доски, а не живые существа». Знаменательно, что эту фразу произнес Менделеев, темпераментный шахматист и весьма уравновешенный ученый-мыслитель.

Однако Менделеев признавал правомерность и бутлеровского подхода к изучению органических соединений. Так, представляя А. М. Бутлерова в Совет университета на должность профессора в 1868 г., Менделеев писал: «Сложные углеродистые вещества составляют уже 50 лет главный предмет химических задач. Над ними выработалось в химии множество открытий первостепенной важности. Бутлеров стал изучать простейшие из этих веществ, т. е. наименее сложные по числу заключающихся в них элементов... Простота состава изучаемых веществ давала возможность Бутлерову делать ясные наблюдения явлений и выводы...

У Бутлерова все открытия истекали и направлялись одной общей идеей... Это есть идея так называемого «химического строения».

В 50-х годах революционер химии Жерар низверг все старые кумиры, сдвинул химию на новую дорогу. Он достиг этого, отказавшись от идеи проникнуть во внутреннее атомное строение вещества, как стремились ранее столь многие.

С новыми важными выводами, достигнутыми Жераром, весь запас химических сведений обновился и обогатился. Потребовалось идти далее Жерара¹. Капитальными открытиями были многоатомные спирты — Бертло и Вюрцем, реакции продуктов металеписии — Гофманом; стало ясно, как развивать идеи о пределе химических соединений, стало ясно, что жераровское учение должно быть развиваемо далее.

Здесь возродилось несколько направлений. И вот между ними-то почетное место принадлежит направлению Бутлерова. Он стремится проникнуть в самую глубь тех причин, которые связывают разные элементы в одно целое, придают каждому элементу самостоятельную способность вступать в известное число реакций, и различие свойств приписывает различной связи элементов...

Бутлеровское воззрение примирило различия Кольбе и Кекуле и пошло рядом со взглядами Эрленмейера. Бутлеров проводит свои воззрения через весь многочисленный ряд исследований»².

Надо признать, что эти оценки имеют субъективную окраску, причина которой кроется в общем мировоззрении Менделеева и объясняется отсутствием опыта в проведении экспериментальных работ в области органической химии на том уровне, на каком они проводились в последней четверти XIX века.

Для оценки этой ситуации представляет бесспорный интерес анализ черновика письма Менделеева крупному немецкому химику Э. Эрленмейеру (1825—1909 гг.).

¹ Нельзя не вспомнить запись Менделеева по поводу его работы «О сернисто-энантиоловой кислоте», сделанную в комментарии к своим трудам: «Относительно замечания Энгельгардта могу сказать, что то, что он говорит, было мне не ново, а хорошо известно, но я, как и он, лживо держались тогда типов Жерара, а потом оба бросили». (Архив Д. И. Менделеева. Л., изд. ЛГУ, 1951.)

² Менделеев Д. И. Собр. соч. Т. 15, с. 296—297.

Г. В. Быков в монографии «История классической теории химического строения» (Изд-во АН СССР, 1960 г.) достаточно полно раскрыл роль работ Эрленмейера в развитии теоретической химии 60-х годов (учение о валентности, учение о строении органических соединений).

Д. И. Менделеев познакомился с Эрленмейером в 1859 г. в Гейдельберге, находясь в заграничной командировке в Германии. Оба они приняли участие в работе химического конгресса в Карлсруэ. По-видимому, тогда же началось обсуждение некоторых проблем химии, которые они выразили в своих работах и которые касались дискуссионных сторон учения о строении органических соединений.

В 1871 г. Эрленмейер произнес речь на тему: «Задача химического преподавания по отношению к требованиям науки и техники». В ней он поставил ряд научных и педагогических вопросов, в которых проявились не только позиция автора, но и «смутное» время в химической науке.

В своем письме, написанном после получения речи Эрленмейера, Менделеев также высказался по ряду занимавших его проблем. Он отрицал положение о том, что многие реакции (например, $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$) надо рассматривать как процесс замещения, не соглашался с попыткой представить химические процессы как результат действия противоположностей, ссылаясь при этом на такие химические процессы, как образование растворов или превращение изомеров. Касаясь затянувшейся полемики между разными направлениями «структуристов», Менделеев писал: «Хотя я с внешней стороны и не согласен с учением о структуре (ни с определением числа сродства, ни с представлением о связи атомов числом сродств, ни с учением о цепях и открытых формулах и т. п.), но все же я думаю, что в сущности между структуристами, такими, как Вы и Бутлеров, и типиками, к каким Вы, конечно, причислите и меня после моей статьи, нет основной розни»¹.

Против чего же возражал Менделеев? — Против признания «абсолютного» за углеродом при образовании соединений. «Вы сами не признаете ли углерода связующим H^4 в CH^4 или H^3Cl в CH^3Cl ? — пишет он в том же письме Эрленмейеру, — Кольбе между князьями находит импе-

¹ Менделеев Д. И. Научный архив. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 706.

ратора, а Вы не хотите императора, а князей все-таки признаете. Он абсолютист окончательный и последовательный, а Вы, простите за такое мнение, сепаратист. Уж хоть бы для атомов-то допустили Вы коммуны, равенство и братство»¹. Так образно в год Парижской коммуны излагал Д. И. Менделеев свои научные воззрения.

Что же побуждало Менделеева выступать против «абсолютизма» углерода? — Конечно, опыт работы с неорганическими соединениями. Здесь он столкнулся с большой относительностью понятий, с эволюцией и разнообразием свойств атомов, наступающим в сходных соединениях при замене партнеров.

Эту проблему рассматривали тогда многие химики: так, например, в магистерской диссертации Н. А. Меншуткина (1865 г.) показано, что в водородистых соединениях ряда H_4C , H_3P , H_3As , H_3N , H_2O , H_2S , HCl наблюдается замена «металлептического» водорода (CH_4) на «вполне металлический» (HCl), т. е. имеет место замена функциональных свойств атома водорода по мере перехода от CH_4 к HCl . С другой стороны, Н. А. Меншуткин сопоставлял свойства соединений, полученных в результате последовательного «внедрения» в молекулу PH_3 атомов кислорода (H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4), и указывал на увеличение основности кислот и на превращение «металлептического» водорода в «металлический».

Конечно, во времена Менделеева, ученые не всегда могли доказать физическим опытным путем справедливость той или иной точки зрения. Подтвердить их мог только многолетний опыт химических исследований. Именно он показал справедливость не только воззрений Бутлерова (в значительной части), но и критики ряда положений, основанных на учении о сродстве и постоянной валентности. Неудивительно, что, готовя четвертое издание «Основ химии», Менделеев записал: «Исключить... полемику со структуристами... в 4 издании изгнать всякую полемику со структуристами и постоянной атомностью, ибо ей конец уже есть»².

¹ Менделеев Д. И. Научный архив. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 707.

² Получив статью А. М. Бутлерова «Химическое строение и теория замещения» (1879), Д. И. Менделеев записал: «Это различие времени, а не пространства. Атомы реально несомненны, но не материально. Они ни твердые, ни жидкие, ни газообразные. Так, если мы смотрим на звезду, — она ни твердая, ни жидкая, ни газообразная».

Сознавая, что его взгляды носят дедуктивный характер, Менделеев в том же письме Эрлепмейеру пишет: «Вы говорите о таких вещах, которых понимание в ту или другую сторону не может ни быть проверенным, ни указать разнь людей...».

Итак, Менделеев стремился сохранить некоторые «твердые положения» и предостерегал от односторонних подходов и оценок, не замечая того, что сам, опираясь на конкретный материал, также занимает (или вынужден занимать) одностороннюю позицию. Так, он «слушал» Бутлерова и «не слышал» его — ситуация, которая нередко возникала в научных диспутах. А между тем Бутлеров понимал историческую обусловленность своей теории, ее связь с учением о молекуле, о валентности углерода, а также сознавал и необходимость ее развития.

Конечно, сторонники химической теории строения органических соединений пытались распространять свои идеи на область неорганических соединений. Как отмечал Г. В. Быков, впервые это отчетливо проявилось в выступлении А. Н. Попова (1886 г.)¹. И в дальнейшем (например, в учебнике Бунге²) делались такие же попытки. Несмотря на важное значение отдельных замечаний, связанных с обсуждением валентности некоторых элементов, особого успеха эти попытки не имели. Однако неудача этих попыток утверждала Менделеева в мысли о своей правоте.

Историческую ограниченность позиции Менделеева следует видеть не только в непризнании «химической связи» между двумя атомами (в угоду тезису о «химической коммуне»); такую связь не могли объяснить и сторонники теории химического строения. Недостатком надо считать отсутствие химических доказательств «кооперативности» связи в тот исторический период. Однако, учитывая правомерность самой идеи, Р. Б. Добротин справедливо видит историческую преемственность теории молекулярных орбиталей и менделеевской идеи о соединении. Но это утверждение становится очевидным при ретроспективном

¹ См. подробнее Быков Г. В. История классической теории химического строения. Гл. 8. Распространение теории химического строения на неорганические соединения. М., Изд-во АН СССР, 1960.

² Очерки неорганической химии. Опыт более тесного соединения неорганической химии с органической. Под ред. Н. А. Бунге. Киев, Университетская типография, 1867 (НАМ ЛГУ, Б-ка Д. И. Менделеева, 1-667-3).

анализе, и вряд ли критика со стороны Менделеева могла быть правильно воспринята современниками.

Пользуясь системой представлений, заимствованной из механики Ньютона и приспособленной для химических целей (замена тяжелого атома легким в соединении и, наоборот, легкого атома тяжелым может не влиять сильно на индивидуальность соединения в целом — разумеется, в пределах данного класса тела), Менделеев, конечно, не мог далеко уйти в объяснении природы химического взаимодействия.

На различных этапах деятельности Д. И. Менделеева проявлялся его интерес к нерешенным проблемам астрономии. И это неслучайно. Недаром ведь один из ученых прошлого говорил, что человечество знает лишь три науки: биологию, геологию и астрономию. Им, а не общепринятым фундаментальным наукам — математике, физике, химии — он отдавал «пальму первенства» в решении злободневных вопросов, интересующих человечество. В изучении «действий», происходящих в веществе, Менделеев тоже важное место отводил наукам о Земле и Вселенной.

Выступая в Лондонском королевском институте 31 мая 1889 г. (нов. ст.) с лекцией «Попытка приложения к химии одного из начал естественной философии Ньютона», Менделеев сказал: «Мертвая природа древних ожила перед глазами современников. Убеждение во всеобщем распространении движения началось с видимого неба, кончилось невидимым миром частиц. Когда земля сдвинулась со своих устоев и покатила в пространстве, тогда пытались закрепить солнце и звезды. Но астрономия показала, что солнце неуклонно движется по звездным областям со скоростью около 50 километров в секунду. В самих звездах, названных неподвижными, усматриваются всякие перемены и разные виды движений...»¹. И далее, рассказав о наблюдениях движения невидимых частиц, которые проводили физики и химики начиная от Фарадея и кончая Максвеллом, он продолжал: «В этом кажущемся хаосе всеобщего — от звезд до атомов — движения, однако, царствует стройный порядок, принимавшийся за неподвижность и зависящий от консервативных начал подвижного равновесия, постигнутых гением Ньютона и обле-

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. Серия «Классики науки». М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 529.

ченных его наследниками в подробный анализ частных следствий величайшего образа — относительного покая во всеобщем живом движении»¹.

Стремясь ввести в химию точность и строгость положений, достигнутых в механике² и астрономии, Менделеев строит механическую модель взаимодействия атомов в молекуле: «Но невидимый мир химических изменений совершенно сходен с видимым миром небесных тел, потому что наши атомы такие же индивидуумы невидимого мира, как планеты, спутники и кометы астрономов, а наши частицы сходны с такими системами, как солнечная или как система двойных звезд»³.

В той же лекции он сказал: «Благодаря гению Лавуазье и Дальтона, человечество узнало о невидимом мире химических сочетаний простые законы такого же порядка, какой указан Коперником и Кеплером в видимом планетном мире»⁴.

Эти слова объясняют нам, почему Менделеев особо выделял Коперника, Галилея, Ньютона и Лавуазье как создателей современного естествознания.

В статье «Вещество», помещенной в Энциклопедическом словаре Брокгауза и Ефрона, он прямо указывает: «Коперника, Галилея и Ньютона должно считать первыми основателями господствующего ныне представления о веществе уже потому, что они приписали веществу всеобщую, во всем видимом мире, распространенность и те же самые основные свойства, какие принадлежат окружающему нас веществу»⁵.

Разбирая взгляды ученых, рассматривавших проблемы строения и состава вещества, он называет имя Рожера Босковича и прибавляет, что это имя вместе с именем Коперника «составляет справедливую гордость западных славян, потому что оба эти ученые патеры стоят впереди своего времени и дали много науке»⁶.

Стремясь показать преемственность научных идей, с одной стороны, и относительность научных истин — с дру-

¹ Там же, с. 530.

² См., например, Менделеев Д. И. Растворы. Серия «Классики науки». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959, с. 222, 389, 398, 627 и др.

³ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 530.

⁴ Там же, с. 531.

⁵ Там же, с. 556.

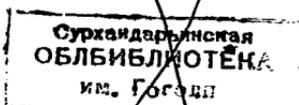
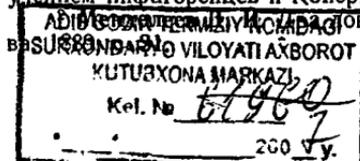
⁶ Там же, с. 561.

гой, Менделеев писал в уже цитированной статье о веществе: «Как современная техника стремится из непригодных отбросов получить полезное, так современная наука стремится из мыслей, брошенных древностью, извлечь ту меру пользы, которую они могут дать, хотя те мысли и не применяет в начальном их виде... При таком образе действия достигается неразрывность исторического развития... по моему мнению, современный атомизм естествознания, в корне глубоко отличаясь от древнего атомизма Демокрита, составляет в известной мере историческую уступку, подобную той, которая заставляла Коперника находить в древних авторах указание на начало возведенной им системы мира»¹.

Говоря о роли представлений, связывающих мир видимых и невидимых отношений, Менделеев писал: «... Мы достигнем в химии недостающего ныне единства воззрений, долженствующего дать много новых адептов в блестящую и увлекательную область постижения... невидимого и подвижного мира отношений атомов»² и далее: «В механике Делаंबर нашел, что сочтя инерцию за силу, можно уравнения динамики привести к статическим, которые проще и удобопонятнее. В химии структурное учение в сущности, хотя и не подозревало того, сделало то же самое, а потому — как легко усвояемый способ выражения — структурное учение о строении может сохранить свою современную форму, если его статическим представлениям придан будет истинный, динамический, то есть ньютоновский смысл».

И, наконец, заключает: «Кончая свою задачу — показать возможность примирить структурное учение с динамикой Ньютона, я считаю необходимым коснуться одного, естественно приходящего на ум вопроса, который мне случалось слышать не раз. Ведь если бром, атом которого в 80 раз тяжелее водородного атома, становится на место водорода, то часто кажется, что вся система подвижного равновесия должна от этого нарушиться... Опыт показывает, что с заменой легкого элемента тяжелым... главные характерные химические свойства нередко, но не всегда,

¹ Там же, с. 575—576. Об этом же Менделеев говорит в «Основах химии», указывая на отдельную историческую связь между учением пифагорейцев и Коперника (там же, с. 598).



сохраняются... Следовательно, такова природа химических замещений, что смена легкого тяжелым может не повлечь за собой перемены первоначального равновесия. Периодический закон в дополнение к этому показывает, до каких пор прибыль веса атома влияет, изменяя возможные равновесия, и когда, при каком увеличении веса атома начинается повторение некоторых, но не всяких прежних свойств. Эта повторяемость или эти периоды подобны хотя бы тем годовым или дневным периодам, какие мы все так хорошо знаем из опыта жизни. Дни и годы повторяются, но с их течением многое изменяется, как с переменою массы элемента при химических эволюциях — нечто повторяется, но при этом и многое все же подвергается изменению. Система сохраняется по консервативным законам природы, но движения в ней изменяются, вследствие смены частей».

Глубокими по смыслу оказались высказывания Д. И. Менделеева об общности некоторых законов природы: «...Возьмем пример астрономический и ближе всего Землю и Луну, вообразив, что масса последней возрастает. Спрашивается, что произойдет тогда?». И Менделеев показывает, сколь сложными оказываются кривые, описывающие движение систем, подобных планетам, при последовательном учете всех факторов, определяющих их движения. «Надо думать, — добавляет он, — что в движении атомов происходит при замене легких атомов тяжелыми подобные изменения, если система или частицы при этом сохраняются». И, наконец, последняя мысль, передающая идею в целом: «В системах небесных сфер, в неисчислимы астрономические времена, вероятно, совершались и совершаются продолжают изменения, подобные тем, какие перед нами протекают при химических реакциях частиц, и успехи частичной механики — будем думать — позволят со временем объяснить те изменения в мире звездном, которые не раз уже наблюдали астрономы... Грядущий Ньютон найдет законы подобных изменений. В химии они хотя и своеобразны, но, конечно, представляют только вариации на общую тему гармонии, царствующей в природе» (там же, с. 33).

Таким образом, Менделеев ясно понимал наличие как общих законов, управляющих движущимися телами, обладающими различной массой, так и специфических законов, характеризующих поведение определенных структурных уровней материи (химическими свойствами обла-

дают частицы, атомными весами — атомы). Кроме того, Менделеев увидел и индивидуальные проявления, присутствующие конкретному объекту.

Несмотря на ряд оправдавшихся впоследствии замечаний о каталитических явлениях и влиянии соприкосновения атомов при реакциях, он вынужден был более 50 лет «с интересом» относиться к своеобразным построениям Н. Н. Бекетова, объяснявшим прочность химических соединений близостью масс связанных в соединении атомов (так объяснялась, например, большая прочность AgJ по сравнению с AgCl)¹. Правда, Менделеев здесь же замечает: «Отсутствие соединений F с O , когда есть соединения O с Cl , большая прочность соединений J , чем Cl , прочность VN при непрочности CN , большая стойкость соединений кислорода с ураном и торием при нестойкости многих кислородных соединений более легких элементов и множество подобных случаев показывают, что для понимания истинных отношений сродств еще далеко недостаточно и тех дополнений к механической теории химических явлений, которые дает Н. Н. Бекетов. Тем не менее в его способе объяснения относительной прочности многих соединений видна весьма интересная постановка вопросов первостепенной важности. Без подобных попыток невозможно объять сложные предметы опытных знаний»².

Надо заметить в этой связи, что попытки приложения механических начал Ньютона к объяснению некоторых вопросов образования и строения органических соединений Менделеев осуществлял еще в 80-х годах XIX века. Достаточно назвать, например, его выступление на заседании отделения химии Русского физико-химического общества 2 декабря 1882 г. Вот текст реферата, помещенного в «Журнале РФХО» (1883, т. 15, с. 3):

«Д. Менделеев сообщает о приложимости третьего закона Ньютона к механическому объяснению химических замещений и, в частности, к выражению строения углеводородов. Принав, кроме замены водорода метилом, еще замещение между CN_2 и H_2 и между CN и H_3 , что и требует закон замещений, выведенный из 3-го закона Ньютона, можно не только объяснить, но и предугадать

¹ Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 13-е Т. 2., М.—Л., Госхимиздат, 1947.

² Там же, с. 649.

все случаи изомерии, не прибегая к обычным представлениям о связях и атомности элементов. Так, например, бензол можно понять, как нормальный бутан $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, или $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$, в котором произошла симметрически двукратная замена $\text{H}_3 - \text{CH}$, и притом так, что H_2 взяты от CH_3 и еще H от CH_2 , и получились поэтому лишь группы CH , а потому бензол = $(\text{CHCHCH})_2$. Этим объясняются бензольные изомеры, образованные из ацетилена, случаи присоединения и т. п. отношения, принадлежащие бензолу»¹.

Так, оперируя «принципом замещения», пытался Менделеев *post factum* объяснить то, что теория строения делала без всяких натяжек. И это выступление Менделеева в 1882 г. звучит так, как будто не было ни дискуссии в Химическом обществе и яркой речи А. М. Бутлерова в 1879 г., ни многочисленных экспериментальных работ, подтвердивших предсказательную силу теории².

Но ведь точно так же некоторые современники Менделеева не поняли смысла периодического закона. Однако удивительно другое: излишне критичным к передовым теориям своего времени оказывался человек, сам явившийся творцом одного из крупнейших открытий времени и пытавшийся решать многие вопросы настоящего и будущего науки, анализируя ее историю и, как мы уже отмечали, ставя и решая методологические задачи.

Анализируя описанную ситуацию, приходишь к такому выводу. В основе каждого крупного открытия неизбежно лежит отвлечение от множества факторов и выбор одного — главного, позволяющего наметить преобладающую тенденцию. Таким главным фактором в открытии периодического закона явился атомный вес элементов. В дальнейшем Менделеев со своими сотрудниками проводит целую серию работ и выясняет зависимость различных свойств от атомных весов элементов — реакции взаимного вытеснения (Густавсон и Потылицын), скорости химических реакций (Богуский и Каяндер). И это лишь некоторые, хорошо известные примеры!

¹ На эту заметку обратил внимание А. Кекуле. См. подробнее: Быков Г. В., Макареня А. А. Д. И. Менделеев и Август Кекуле. — «Вопросы истории естествознания и техники», 1969, т. 4(29), с. 125—128.

² Надо заметить, что порою Менделеев встречал поддержку и у молодых химиков. Упомянем в этой связи диссертацию Н. Д. Зеллинского (1889 г.), находящуюся в библиотеке Д. И. Менделеева.

Эта односторонность, явившаяся необходимым звеном в подготовке самого открытия, стала затем тормозом на пути более глубокого раскрытия «внутренней механики атомов и частиц». Итак, мы видим, что в истории открытия и в истории развития периодического закона есть различные, характеризующие их содержание, черты. Это различие — в причинах возникновения и способах решения возникающих проблем. Не потому ли для автора открытия периодического закона были мучительно трудными восприятия новых открытий (инертные газы, электрон, радиоактивные элементы), что он к этому времени прекратил собственные экспериментальные исследования в этой области и оставался на старых позициях?

Ум ученого XIX века не мог смириться с мыслью о наличии химических элементов, неспособных к химическим взаимодействиям, а с другой стороны, — с наличием элементов, имеющих разные атомные веса, но одинаковые химические свойства. Теперь мы знаем, что в одном случае причина такого неожиданного свойства (инертности) заключалась в особенностях электронной структуры атомов инертных газов, а в другом случае она определялась такими структурными возможностями, которые связаны с природой ядерных сил и эволюцией ядер (изотопия). Эти обстоятельства нельзя было объяснить одинаковым образом.

Похожая ситуация возникла при разработке Менделеевым учения о химическом соединении. Вводя понятие «форма соединения» как важнейшую характеристику соединения в целом, Менделеев рассматривает растворы преимущественно как химические соединения, не принимает теорию электролитической диссоциации, придерживается одностороннего взгляда на образование определенных соединений в твердых растворах и в интерметаллических соединениях.

И в этом случае понятие, позволившее избавиться от недостатков формального использования учения о валентности при решении вопроса о строении неорганических соединений, мешало Менделееву при рассмотрении образования химических соединений в растворах.

Все же надо заметить, что Менделеев сознательно использовал «до конца» уже оправдавшие себя приемы и понятия и сознавал их историческую обусловленность. Сколько раз мы встречаем в его трудах оговорки: «пока», «поныне», «при настоящем состоянии науки»!

Все сказанное выше неминуемо приводит к необходимости поставить вопрос о соотношении между теоретическими и экспериментальными исследованиями, которые должен провести ученый при решении тех или иных научных задач.

С этими вопросами тесно связаны многие другие — о типе исследователя, наличии научной школы, источниках информации и т. п.

Особенности творчества Д. И. Менделеева

Известно, что В. Оствальд делил ученых на классиков и романтиков¹: к романтикам он относил ученых, которым свойствен быстрый процесс умственной деятельности, а к классикам — ученых, отличающихся медлительностью умственных процессов. «У быстро реагирующих романтиков, — писал Оствальд, — явление ранней зрелости особенно рельефно выражено. Для романтика характерно то, что он нуждается в аудитории, в непосредственном отклике на его работы, в тесном общении с сотрудниками, в обстановке, которая воспринимала бы исходящие от него импульсы»².

Романтики работают быстро и переходят от одной работы к другой. Классики подолгу и обстоятельно разрабатывают одну — две проблемы. Научные школы, как правило, классики не создают. К числу романтиков Оствальд относил Г. Дэви, Ю. Либиха, Ш. Жерара, к классикам — Р. Майера, Я. Берцелиуса, М. Фарадея, Г. Гельмгольца, У. Гиббса. «Обе описываемые формы научного исследования — классическая и романтическая — тем яснее выражены, чем выше сам исследователь», — замечал при этом Оствальд.

Можно ли Менделеева отнести к одной из этих категорий исследователей? Строго говоря, нет, хотя по характеру и складу ума он скорее романтик, чем классик. Не категоричность же нашего суждения связана с недостатками классификации Оствальда. Среднестатистический тип открытий и научной продуктивности — фактор в науке весьма неопределенный, меняющийся с развитием науки.

¹ См. подробнее: Родный Н. И., Соловьев Ю. И. Вильгельм Оствальд. 1853—1932. М., «Наука», 1969, с. 260.

² Оствальд В. Великие люди. Спб., 1910, с. 353.

Гораздо более содержательной нам представляется классификация ученых, предложенная Г. Селье¹. Он делит ученых на три основные группы: исполнители, мыслители и научные работники.

Рассматривая разнообразные сферы научной деятельности, Г. Селье подразделяет каждый из типов на разряды: например, мыслителей он подразделяет на следующие разряды: «книжный червь, классификатор, аналитик, синтетик», исполнителей — на «коллекционеров фактов» и «совершенствователей». По-видимому, «теоретик» Г. Селье («высший тип ученого») наиболее применим к Менделееву.

В XIX веке, когда в науке еще не существовало четкого разделения научного труда, которое сделало бы возможной такую классификацию, каждый ученый выполнял многие из перечисленных здесь функций в соответствии со своими способностями, знаниями, опытом, а также в зависимости от задач, необходимости быстрого завершения работы, ее практической направленности и т. п.

Конечно, по принятой Селье классификации Менделеева следовало бы отнести к категории мыслителей, причем самого высшего типа, хотя и другие работы мыслительного характера ему приходилось выполнять².

С этих позиций было бы целесообразно рассмотреть и особенности творческой деятельности Д. И. Менделеева. Этому помогут замечания самого ученого, относящиеся к выполненным им работам. Бодрый тон в оценке первых работ (вплоть до середины 70-х годов) говорит об уверенности в успешном выполнении намеченной программы работ и об удовлетворении достигнутыми результатами. Пожалуй, лишь итогами своих сельскохозяйственных опытов Менделеев был не очень доволен: «Результаты малы, но если бы дело преследовалось на-

¹ «Вопросы философии», 1967, № 8, с. 172—176 (реферат).

² Наконец, следует обратить внимание на необходимость рассмотрения «структурных элементов» самой науки, ее логику и методологию, которые позволяют нам понять, почему тип и классификация исследователей не остаются неизменными.

С этой точки зрения, заслуживает внимание статья Ю. А. Гастева, А. А. Ивина и В. Н. Садовского. «Новые горизонты логики и методологии науки» («Вопросы философии», 1967, № 8, с. 65—82), где особо рассматриваются значение моделей в химии (и умение их строить), развитие химии как точной науки (и этапы этого пути, на каждом из которых был нужен свой тип исследователей и т. п.).

стойчиво, то явилась бы опытность и результаты были бы плодотворнее»¹.

Позже он высказывает неудовлетворенность по поводу незавершенности исследования газов. «Считаю эту свою работу многозначительной, — пишет Менделеев по поводу статьи «О водородном и нефтяном метрическом термометрах», — но нигде ее не развивал, а потому предполагаю к ней возвратиться, когда успею»².

Наконец, об итоговой статье «Об опытах над упругостью газов» он пишет: «Бросил я опыты по многим причинам, а главное: 1) Кирпичев, главный сотрудник, помер, 2) Гемилиана — другого — сам я устроил в Варшаву, 3) Ф. Я. Капустин ушел в Кронштадт, 4) Богусский уехал в Варшаву и т. д. — лишился помощников, а денег давали мало, претензий же заявляли (Львов, Кочубей, Гадолин) много, а я тогда решил жениться во второй раз и времени было мало»³.

В 80-е годы Менделеев, как известно, вновь обратился к изучению растворов. Но и в этом случае не все из начатых работ получили развитие в его собственных исследованиях и в исследованиях других ученых. Вот что пишет Менделеев в замечании к работе «Отношение плотности растворов к молекулярному весу солей»: «Эту заметку считаю очень интересно: мало на нее обратили внимания, а не разрабатывал»⁴.

Вряд ли можно сказать, что велись систематические исследования проблемы сжатия при образовании растворов, если прочитать менделеевский комментарий к реферату сообщения «О сжатии при образовании растворов»: «Это очень занятно. Клейбер⁵ потом кое-что рассчитывал, а я кое-какие опыты делал с шарами».

Если мы обратимся к анализу жизненного пути Менделеева и списку опубликованных им работ, то увидим, что в его творчестве было два периода кризиса. Один связан с неудачами в конце 70-х годов в осуществлении

¹ Архив Д. И. Менделеева. Л., изд. ЛГУ, 1951, с. 58.

² Там же, с. 61.

³ Там же, с. 68.

⁴ Там же, с. 71.

⁵ Здесь составителями книги была допущена ошибка при расшифровке рукописи Менделеева: вместо фамилии Клейбер стоит Кибер (там же, с. 73).

работ по открытию неизвестных элементов, а также использовании атомных весов как аргумента в отыскании различных периодических функций.

В это время Менделеев не раз задумывается над философскими вопросами естествознания и над событиями общественной жизни. К этому времени относится его борьба со спиритизмом, вызвавшее неудовольствие правительственных кругов выступление Менделеева на VI съезде русских естествоиспытателей и врачей «Об освоении окраин России», избрание в Академию наук, в чем также проявилось недоброжелательное отношение высших сановников к Менделееву.

В конце 80-х годов начался новый затяжной конфликт между Менделеевым и правительственными чиновниками. К этому времени Менделеев, успевший познакомиться со многими областями отечественной промышленности и сельского хозяйства, внес ряд предложений, направленных на более рациональное использование нефти, угля, на целесообразное размещение промышленных предприятий на территории России. Это встретило сопротивление промышленников.

Последний период жизни Д. И. Менделеева — «палатский период» — связан с Главной палатой мер и весов, управляющим которой ученый стал в 1893 г.

Этот период охватывает последние 13 лет жизни и деятельности Д. И. Менделеева, характеризующихся активным участием его в общественной жизни страны, пропагандой научных достижений в технологии, промышленности. В эти годы он издает большую часть своих работ по химической технологии, экономике и технико-экономическим проблемам, включая проблемы освоения Крайнего Севера, вопросы реформы календаря и т. д.

Важнейшим направлением активной, в том числе экспериментальной работы Менделеева этого этапа является деятельность в области метрологии. Именно в этой области Менделеев надеялся решить не только те практические задачи, которые стояли перед русской наукой, техникой и промышленностью, но и ряд собственных научных задач, связанных с развитием представлений о тяготении.

В этой деятельности нашло яркое воплощение то счастливое сочетание талантов, которыми был наделен Д. И. Менделеев: теоретик, методолог, экспериментатор и экономист.

Как экспериментатор Менделеев наибольшего успеха добился в разработке теоретических основ физических измерений и в использовании приборов в химическом и физико-химическом эксперименте. Он разработал приемы взвешивания, сконструировал пикнометр, усовершенствовал катетометр и многие другие приборы. Ряд экспериментальных работ Менделеев выполнил в области органической и неорганической химии, химической технологии.

К какой же категории исследователей следует отнести Д. И. Менделеева? По-видимому, он был одним из немногих естествоиспытателей-энциклопедистов — ученых настолько широкого плана, что принятые классификации, рассчитанные на охват большого числа исследователей, к нему не подходят. При этом необходимо также учесть, что Менделеев работал в ту эпоху, когда наука в России начинала занимать подобающее ей место в жизни государства, и когда, в целом, в развитии общества подготавливалась новая научно-техническая революция. Эта неповторимая ситуация обусловила и своеобразие творческого пути Менделеева как исторической личности.

Рассматривая поставленную в названии книги проблему, придется принять во внимание эти особенности научного пути и научного творчества ученого, описать, было ли главное его открытие рычагом или тормозом в понимании новых открытий, проследить отношение Д. И. Менделеева к достижениям физиков и химиков, ставших векторами в создании нового учения о строении материи, которое оказалось возможным в XX веке.

**Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ О СТРУКТУРЕ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
И КОРЕННЫХ СВОЙСТВАХ
АТОМА**

Изложение взглядов Д. И. Менделеева на сложность атомов следует связать с его представлениями о структуре периодической системы и коренных свойствах атома.

Сделать это тем более необходимо, что периодическая система в течение длительного периода была единственным методологическим основанием, которое давало возможность постулировать сложное строение атома в рамках учения о периодичности.

**Д. И. Менделеев о строении системы элементов
и ее связи с природой элементов**

Было время, когда некоторые исследователи истории открытия периодического закона утверждали, будто простое расположение элементов по их атомным весам позволило Д. И. Менделееву раскрыть один из основных законов природы. Такой взгляд объясняется не только незнанием материалов архива великого ученого, но и недостаточно детальным изучением его печатных трудов. Вызывалось также мнение, будто некоторым предшественникам Менделеева (например, Л. Мейеру), стоявшим на пути открытия системы элементов, помешала завершить работу уверенность в сложности химических элементов, которой Менделеев не разделял.

Так ли это?

К настоящему времени установлено следующее: при открытии периодического закона и системы элементов Менделеев сопоставлял группы элементов, прежде всего те естественные группы, которые были уже известны (Б. М. Кедров); в процессе подготовительной (до 1869 г.) и дальнейшей работы он обратил внимание и на другие

измеримые свойства простых тел, а не только на атомный вес элементов (Р. Б. Добротин, С. А. Шукарев, Б. М. Кедров) и, наконец, высказывалось мнение, что при этом Менделеев как раз исходил из все усложняющегося с нарастанием атомного веса внутреннего строения атомов (С. А. Шукарев, Б. М. Кедров).

В 1869 г. не было известно ни общего числа элементов, ни числа их в группах и в периодах. Строение периодической системы целиком опиралось только на три основных положения, указанные выше.

Мы поставили задачу прежде всего проследить, как развивались взгляды Менделеева на взаимное расположение элементов (как в период открытия, так и развития периодического закона) с изменением представлений о природе элементов.

Напомним, что основные варианты системы, среди них «длинный» и «короткий», Менделеев разработал в 1869—1873 гг. Как отмечал Б. М. Кедров, «одним из наиболее важных положений или принципов, на которые опирается у Менделеева периодическая система элементов, служит представление о «месте» отдельного элемента в этой системе».

Однако нам кажется, что главным, особенно в момент открытия основных вариантов системы, было отыскание «места» группы, или определенной совокупности химических элементов по отношению к другой, т. е. установленные положения отдельных звеньев, имеющих одно или несколько общих свойств, отличающих их от другой совокупности. Как это выявилось в дальнейшем, само по себе выделение групп и звеньев не было случайным.

Чтобы убедиться в справедливости выдвинутого нами положения, обратимся к рукописи первого варианта системы. Для этого варианта, явившегося одним из примеров длинной таблицы, характерно следующее распределение элементов. В центре находятся известные (к 1869 г.) «естественные группы» сходных элементов. В верхней и нижней части таблицы расположены редкие металлы, сходство между которыми наблюдается не только в горизонтальных, но и вертикальных рядах. С этой точки зрения оправдано включение церитовых металлов в будущую II группу и в начало III. Такое распределение элементов Менделеев объясняет следующим образом: «Все группы сходных элементов могут быть разделены на 2 главных разряда: в одних из групп сходные элементы

представляют значительное различие в величине атомного веса... Другой разряд групп сходных элементов составляют такие, которые имеют близкие атомные веса»¹.

Эта же мысль выражена и в первой статье «Соотношение свойств с атомным весом»: «Может быть система распределения элементов по группам, вследствие ближайшего изучения этих групп, изменится таким образом, что в определенных местах системы сходство будет наблюдаться между членами горизонтальных рядов, а в других частях системы — между членами вертикальных столбцов»².

Система химических элементов, открытая Менделеевым, потому и является естественной системой, что она вскрывает действительные отношения между элементами. Д. И. Менделеев уже в процессе открытия системы понимал, что длины периодов в системе должны быть различны: помимо периодов, состоящих из 7 и 17 элементов, есть и более длинный, в который входят редкоземельные элементы. Такое чередование длин периодов указывало, по мнению Менделеева, на сложный характер изменения внутренней структуры атомов элементов. Последующее развитие науки подтвердило это предположение. Некоторые современные авторы предлагают «Опыт системы...» модернизировать с учетом основных типов атомов³.

Мы уже отмечали, что элементы с близкими свойствами Менделеев делил на две большие группы: имеющие и не имеющие близкие атомные веса. В первом случае это элемент-аналоги по периоду, во втором — по группе. Интересно, что атом-аналогия по периоду появляется у более тяжелых, или менее «энергетических» (по выражению Менделеева), элементов. Это, несомненно, соответствует точке зрения Менделеева на происхождение элементов, связанное с выделением энергии при их образовании, поэтому атомы тяжелых элементов обладают меньшим запасом энергии. В качестве примеров Менделеев называл элементы VIII группы (триады сходных элементов с близкими атомными весами) и редкоземельные элементы.

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 32 и 43

² Там же, с. 28.

³ См.: Sheehan. Physical Chemistry. Allyn and Bacon. Boston. 1961; Sisler H. Electronic structure, properties and periodic law. N. Y., 1963.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | | | s | | d | | | | | | | | | | 7 | | | | | | | | |
| 6 | f | | | | | | | | | | | | | 87 | 88 | | | | | | | | | | | 6 | | | | | | | |
| | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 | Fr | Ra | 89 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | | | | | 57 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | | | | | | | |
| | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | | | | | | | | | | | 55 | 56 | 57 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | | | | | |
| | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | | | Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | | | | | |
| 4 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | | | | | | | |
| | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Th | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | | | | | | | |
| | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | | | | | | | | | | | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | | | | | |
| | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | | | | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | | | | | |
| 3 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | | | | | | | | | | 11 | 12 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | | | | | | | Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | B | C | N | O | F | Ne | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | 3 | 4 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | Li | Be | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | 2 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | H | He | | | | | | | | | | | | | | | |

Вариант системы, предложенный в настоящее время с учетом взаимного расположения четырех типов элементов. Видна преемственная связь с первым менделеевским вариантом

При переходе к короткому варианту таблицы (на основе представления о формах высших солеобразных окислов) Менделеев имел возможность убедиться, что наиболее сходные из «вставных декад» семейства железа, рутения, осмия оказались как бы «за бортом». Это обстоятельство, по-видимому, наводило на мысль о таком же «выделении» звена редкоземельных элементов. Поэтому в «Опыте системы элементов» они выделены в нижней части таблицы.

В коротком варианте системы редкоземельные элементы оказались в середине, заняв часть 6, 7 и 8-го рядов системы.

Менделеев стал размещать редкоземельные элементы по группам прежде всего потому, что свойства их не были достаточно хорошо изучены (многие элементы еще не были открыты), однако было известно, что помимо окисла R_2O_3 одни дают RO_2 , другие — RO . Именно поэтому церий был помещен в IV группу.

Интересно, что Менделеев как бы угадал особый характер этих элементов, их отличие от других, ранее изученных.

В 1870 г. он писал: «Есть целый ряд других (элементов), самое существование которых до некоторой степени подвержено сомнению, потому что нам вовсе не известна природа тех сил, которые производят так называемую элементарную форму материи»¹.

Таким образом, многие вопросы химии и теории системы элементов Д. И. Менделеев прямо связывает со сложностью и происхождением элементов.

Любопытно, что уже после открытия инертных газов, в 1901 г., Менделеев составил вариант таблицы, где идея зависимости сходства элементов от их внутренней структуры выражена особенно четко. Интересна правая нижняя часть этой таблицы.

В пунктах А, В и С таблицы находятся элементы нынешних дополнительных подгрупп. Эти звенья Менделеев выделяет и помещает в нижней части таблицы, причем в фигурных скобках выделены элементы с наиболее близкими свойствами. В звене С приходится выделить новое звено сходных элементов, идущих вслед за церием (сами эти элементы здесь не приведены). Несколько обособленно

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 98—99.

| | | | | | | |
|----|----|----|--------------|-------------|--------------|--------------|
| H | Li | Na | K | Rb | Cs | |
| | Be | Mg | Ca | Sr | Ba | |
| | B | Al | <u>Sc</u> A) | <u>Y</u> B) | <u>Pb</u> C) | |
| | C | Si | Fe | Ni | Bi | |
| | N | P | Mn | Co | | |
| | O | S | Cu | Zn | | |
| | F | Cl | Hg | Pt | | |
| He | Ne | Ar | Kr | Xe | | |
| | | | A) | B) | C) | D) |
| | | | Te | Zr | Ce | Th |
| | | | V | Nb | Ta | U |
| | | | Cr | Mo | W | U |
| | | | Mn | Ru | Rh | Pd |
| | | | Co | Rd | Rf | Os |
| | | | Ni | Rh | Rf | Ir |
| | | | Cu | Pd | Ag | Au |
| | | | Zn | Cd | Hg | Po |
| | | | Ga | In | Tl | At |
| | | | Ge | Sn | Pb | Bi |
| | | | As | Sb | Bi | Po |
| | | | Se | Te | Po | At |
| | | | Br | I | At | |
| | | | Kr | Xe | Rn | |

Вариант системы, подготовленный Д. И. Менделеевым, но не включенный в седьмое издание «Основ химии». Вариант выражает идею о «трех рядах» элементов

стоят торий и уран. Они должны составить пункт D, но наметить его в конце этой таблицы невозможно, так как недостает многих элементов. С другой стороны, невольно возникает вопрос: что должно стоять за торием? Не будет ли здесь такого же звена близких по свойствам элементов, который следовал и за церием? Ответить на этот вопрос было тогда невозможно. Этот и другие подобные варианты, составленные тогда же, ведут к современным представлениям о трех типах элементов: элементов главных подгрупп, элементов дополнительных подгрупп и, наконец, среди последних выделяются звенья особенно сходных элементов (теперь лантаноиды и актиноиды).

Мартом 1900 г. датирован еще один вариант таблицы, находящийся в архиве Д. И. Менделеева; здесь также вопрос взаимного расположения элементов выступает на передний план. Разрыв в малых периодах произведен между IV и V группами. Символы редкоземельных элементов (кроме Ce и Yb) в рядах системы отсутствуют, запи-

| | | | | | |
|------|-------|-----------------|--------------|--------------|----|
| | C | Li | Sc | La | |
| | N | P | As | H | |
| | O | S | Se | Te | |
| | F | Cl | Br | I | |
| He 4 | Ne 20 | Ar 38 | Kr 82 | Xe 126 | |
| Li | Na | K | Rb | Cs | |
| Be | Mg | Ca | Sr | Ba | |
| B. | Al | Sc | Y | La | |
| | | Ti | Zr | Ce | Th |
| | | V | Nb | Ta | |
| | | Cr | Mo | W | |
| | | Mn | ? | | |
| | | <u>Fe-Co-Ni</u> | <u>Rh-Pd</u> | <u>Os-Pt</u> | |
| | | Cu | Ag | Au | |
| | | Zn | Cd | Hg | |
| | | | In | Tl | |

Вариант системы, отражающий поиски места в системе редкоземельных элементов и триад VIII группы (начало XX века).
Публикуется впервые

Вариант системы (март 1900 г.), содержащий попытку разместить редкоземельные элементы в группах периодической системы.

саны лишь атомные веса. Зато некоторые расчеты с ними произведены в выноске в нижней части таблицы. Не свидетельствует ли это о намерении вынести все звено из системы, как было сделано позже? Трудно ответить на этот вопрос определенно, но несомненно, что особый характер редкоземельных элементов Менделеев понимал.

Для окончательного решения невыясненных вопросов (прежде всего о положении редкоземельных элементов) требовались новые данные. Значение открытия Менделеева, таким образом, и состоит в том, что он дал важнейшие варианты таблицы периодической системы элементов, в которых учтены основные данные о химических элементах, на том этапе развития химии, который принято называть химическим или доборовским. При этом на основе изучения физико-химических свойств элементов им была предпринята попытка связать строение системы с не познанной еще структурой элементов.

Постановка Д. И. Менделеевым вопроса о границах системы элементов

С проблемой природы химических элементов, определяющей строение периодической системы, тесно связан вопрос о границах этой системы. Оказалось (и это конечно, не случайно), что элементы на границах системы имели очень важные индивидуальные особенности, позволившие со временем раскрыть природу элементов вообще.

В конце жизни Менделеев писал: «...когда периодическая система элементов оправдывается с разнообразнейших сторон, мне кажется, должно принимать немалое значение для того интереса, который, очевидно, возрастает по отношению к урану, особенно с тех пор, как с ним оказались связанными два из важнейших — во множестве отношений — открытия физики и химии нашего времени, а именно открытие аргоновых элементов (особенно гелия) и радиоактивных веществ».

В «Опыте системы элементов», датированном 1 марта 1869 г., уран не был отнесен к числу самых последних элементов. Вот интересующая нас часть таблицы:

| | |
|-----------|-----------|
| Ag = 108 | Hg = 200 |
| Cd = 112 | |
| Ur = 116 | Au = 197? |
| Sn = 118 | |
| Sb = 122 | Bi = 210? |
| Te = 128? | |
| J = 127 | |
| Cs = 133 | Tl = 204 |
| Ba = 137 | Pb = 207 |

Мы видим, что последним элементом таблицы был признан свинец (атомный вес 207) или висмут (хотя рядом с его атомным весом — 210 — стоит вопрос). Уран же с атомным весом 116 поставлен Д. И. Менделеевым в число аналогов бора и алюминия, т. е. в будущую III группу. Правда, атомный вес урана принимался в то время равным 120 и Менделеев изменил его на 116, так как между оловом (118) и сурьмой (122) уран никак не мог находиться. Положение урана между кадмием и оловом

(т. е. среди аналогов бора и алюминия) оправдывалось многими его свойствами. Некоторые предшественники Менделеева также считали уран элементом, имеющим главную валентность, равную 3.

Однако уже летом того же года Менделеев установил, что уран не должен находиться в этом месте периодической системы, так как это противоречит увеличению атомных объемов, наблюдаемому в рядах системы:

| | | | | | | |
|------|------|---------|------|------|------|------|
| Ag | Cd | { Ur } | Sn | Sb | Te | J |
| 10,2 | 13,0 | { 6,5 } | 16,4 | 18,1 | 20,7 | 25,6 |

Где же его место в системе? Решить этот вопрос было не так просто из-за малой изученности соединений урана.

Как известно, в 1869—1871 гг. Менделеев вел большую экспериментальную работу по изучению различных свойств тех элементов, при распределении которых в системе ему пришлось столкнуться с большими трудностями. Это были в основном редкие элементы и среди них важное значение Менделеев придавал урану. Не имея последнего в своем распоряжении, Менделеев обращается к друзьям (например, профессору Медико-хирургической академии А. П. Бородину, известному химику и композитору) с просьбой прислать ему некоторое количество соединений этого элемента. В 1870 г. Д. И. Менделеев сообщает об экспериментальных работах, проводимых в его лаборатории. Эти работы осуществлял студент Н. Бауэр. Главная их цель — получить сплавленный металлический уран и определить его теплоемкость. Однако сплавленный уран получить не удалось. Тогда Менделеев обратился к Менье, который на Парижской выставке 1867 г. демонстрировал именно такой уран. Но и здесь его постигла неудача: к 1870 г. Менье передал весь уран другим исследователям.

Тем не менее, изучая литературу об уране и опираясь на периодический закон и систему химических элементов, Менделеев правильно указал все основные свойства урана и его соединений.

Вначале Менделеев предположил сходство урана с элементами группы железа, о чем и писал в «Основах химии», посвятив в первом издании химии урана главу «Аналоги железа: кобальт, никель, марганец, хром (и уран)». Однако тогда уже Менделеев заметил, что при некотором сходстве с элементами группы железа в соедине-

ниях типа ЭО, $\text{Э}_2\text{O}_3$ есть «немало отличительных признаков, заставляющих с осторожностью допускать сближение его с железом». Прежде всего бросалась в глаза большая летучесть низшего хлорида урана (ему приписывалась формула UCl_2). Это было особенно странно, если учесть большой атомный вес и плотность урана. Тогда невольно напрашивалось сравнение с платиновыми металлами.

Однако, как замечает Менделеев, уже в первом издании «Основ химии», если атомный вес урана удвоить ($120 \times 2 = 240$), то высший окисел урана получает формулу UO_3 , и тогда надо рассматривать аналогию с SO_3 , CrO_3 , FeO_3 и т. п. Однако, хотя были все основания считать атомный вес урана равным 240, все же Менделеев продолжает считать его равным 120. Для окончательного решения вопроса, по его мнению, необходимо: 1) определить плотность пара летучего хлорида урана (UCl_2 или UCl_4), 2) изучить низшие соединения урана, 3) определить теплоемкость металла и его соединений, 4) изучить формы кристаллических соединений закиси урана и т. п.

Как известно, вскоре Менделеев помещает уран с атомным весом 240 в VI группу.

Окончательному выводу предшествовало большое число сравнений свойств урана со свойствами соседних элементов. Так, Менделеевым были рассмотрены разности атомных весов у элемент-аналогов и других групп, формы окислов и галогенидов, атомные объемы и теплоемкости. В этой работе принимали участие и его ученики. В 1872 г. А. С. Еленев составил большой обзор по химии вольфрама, в 1876 г. Г. Г. Густавсон включил в свои опыты по изучению реакций взаимного вытеснения соединения урана.

Считал ли Менделеев уран последним элементом в системе или предполагал наличие еще более тяжелых элементов? На этот вопрос мы можем найти ответ во второй части первого издания «Основ химии» (1871 г.), где помещена таблица, в которой вслед за ураном стоят гипотетические элементы

| | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| U | — | — | — | — |
| 240 | 245 | 246 | 248 | 250 |

Менделеев рассматривал их как аналоги соответствующих элементов VII и VIII групп периодической системы.

ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Левый край:
 Период I - II
 Период II - III
 Период III - IV
 Период IV - V
 Период V - VI
 Период VI - VII

| Группа I | Группа II | Группа III | Гр. IV | Группа V | Группа VI |
|---|---|---|--|--|---|
| R'O | R'O ² RO | R'O ³ | R'O ⁴ RO ³ | R'O ⁵ | R'O ⁶ RO ⁵ |
| E=1 | Be=9 | B=11 | C=12 | N=14 | O=16 |
| Li=7 | Be=9 | B=11 | C=12 | N=14 | O=16 |
| Na=23 | Mg=24 | Al=27 | Si=28 | P=31 | S=32 |
| K=39 | Ca=40 | Ti=48 | V=51 | Cr=52 | Fe=56 |
| Rb=85 | Sr=87 | In=113 | Sn=118 | Sb=123 | Te=125 |
| Ag=108 | Cd=112 | Ce=140 | Ta=182 | W=184 | |
| Au=197 | Hg=200 | Tl=204 | Pb=207 | Bi=208 | |
| | | Th=231 | | U=240 | |
| Li=7 LiCl, LiOH, Li ₂ CO ₃ | Be=9 BeCl ₂ , BeO, BeF ₂ | B=11 B ₂ O ₃ , BCl ₃ , H ₃ BO ₃ | C=12 C ₆₀ H ₁₂ , C ₆₀ N ₁₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ | N=14 NH ₃ , H ₂ NCO, NO, N ₂ O, N ₂ | O=16 O ₂ , H ₂ O, CO ₂ , H ₂ SO ₄ , H ₂ RO ₄ |
| Na=23 NaCl, NaOH, Na ₂ O, Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃ | Mg=24 MgCl ₂ , MgO, MgCO ₃ , MgSO ₄ , Mg ₃ N ₂ | Al=27 Al ₂ O ₃ , AlCl ₃ , AlF ₃ , Al ₂ SiO ₅ | Si=28 SiH ₄ , SiCl ₄ , SiF ₄ , SiO ₂ , Si ₃ N ₄ | P=31 PH ₃ , PCl ₃ , PCl ₅ , P ₂ O ₅ , Ca ₃ P ₂ O ₇ , NO ₂ , N ₂ O, H ₃ PO ₄ | S=32 S ₈ , H ₂ S, SO ₂ , SO ₃ , H ₂ SO ₄ , S ₂ O ₈ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₂ O ₄ ²⁻ |
| K=39 KCl, KOH, K ₂ O, KNO ₃ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , K ₂ CO ₃ | Ca=40 CaCl ₂ , CaO, CaCO ₃ , CaF ₂ , CaSO ₄ | Ti=48 TiCl ₄ , TiO ₂ , Ti ₂ O ₃ , FeTiO ₃ | V=51 VOCl ₃ , VO ₂ , VO ₃ , V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄ | Cr=52 CrCl ₃ , Cr ₂ O ₃ , CrO ₃ , Cr ₂ S ₇ , Cr ₂ SO ₄ | Fe=56 FeCl ₂ , FeCl ₃ , FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeSO ₄ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ |
| Rb=85 RbCl, RbOH, Rb ₂ CO ₃ | Sr=87 SrCl ₂ , SrO, SrCO ₃ , SrSO ₄ | In=113 InCl ₃ , In ₂ O ₃ | Sn=118 SnCl ₂ , SnCl ₄ , SnO, SnO ₂ , Sn ₂ O ₃ , Sn ₂ O ₄ | Sb=123 SbCl ₃ , SbCl ₅ , Sb ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₄ , Sb ₂ O ₅ | Te=125 TeCl ₄ , TeO ₂ , TeO ₃ |
| Ag=108 AgX, Ag ₂ C ₂ | Cd=112 CdCl ₂ , CdO, CdSO ₄ , CdCO ₃ | Ce=140 BaCl ₂ , BaH ₂ , BaO, BaCO ₃ , BaSO ₄ , Ba ₃ BO ₆ | Ta=182 TaCl ₅ , Ta ₂ O ₅ , Ta ₂ Cl ₁₀ | W=184 WCl ₆ , W ₂ O ₈ , W ₂ O ₉ , W ₂ O ₁₀ | |
| Au=197 AuX, Au ₂ X | Hg=200 HgCl ₂ , Hg ₂ Cl ₂ , Hg ₂ O, Hg ₂ X ₂ , Hg ₂ O | Tl=204 TlCl, Tl ₂ O, Tl ₂ O ₃ , Tl ₂ SO ₄ , Tl ₂ CO ₃ | Pb=207 PbCl ₂ , PbO, PbO ₂ , Pb ₂ Cl ₄ , Pb ₂ O ₄ , Pb ₂ SO ₄ , Pb ₂ CO ₃ | Bi=208 BiCl ₃ , Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ SO ₄ , Bi ₂ CO ₃ | |
| | | Th=231 ThCl ₄ , ThO ₂ , ThF ₄ , Th ₂ SO ₄ | | U=240 UCl ₄ , UO ₂ , U ₂ SO ₄ , U ₂ CO ₃ | |

Handwritten notes:
 - Above Ti=48: 87, 98
 - Above In=113: 87, 98
 - Above Ce=140: 87, 98
 - Above Ta=182: 87, 98, 115-110
 - Above U=240: 240

Фрагмент «Естественной системы элементов» с указанием исправления атомных весов для четырех редких элементов и отметкой об эфире

В конце 70-х и начале 80-х годов были получены новые важные результаты в изучении различных сторон химии урана. Г. Роско получил UCl_5 . Циммерман опубликовал в 1881 г. работу об определении плотности пара UV_4 и UCl_4 ; рассчитанный из этих данных атомный вес урана оказался равным 240. Исследование Циммермана явилось важным подтверждением точки зрения Менделеева. В четвертом издании «Основ химии» (1881 г.), подводя итоги дискуссии о положении урана в периодической системе химических элементов, Менделеев назвал Циммермана одним из «укрепителей периодического закона».

Неоднократно задумывался Менделеев и о начале системы элементов. Как он сам писал в 1902 г., мысли о возможном существовании элементов более легких, чем водород, появились у него еще в 1869 г. Как он писал, высказаться тогда об этом — значило испортить впечатление о сделанном открытии системы. Однако «никогда мне в голову не приходило, что именно водородом должен начинаться ряд элементов, хотя легче его не было, и еще поныне между известными нет ни одного другого элементарного или сложного газа».

В 70-е годы Менделеев надеялся получить более легкие частицы, чем атомы водорода, изучая разреженные газы. В то время считалось, что небесное пространство наполнено некоторой чрезвычайно «редкой» атмосферой, называемой эфиром. Эта рассеянная материя не подвергается притяжению планет или других небесных тел. На одной из таблиц своей «Естественной системы элементов» Менделеев написал в левом верхнем углу: «Легче всех эфир? Выяснить... от разрежения». Но работа над разреженными газами, проведенная Менделеевым совместно с учениками в 1871—1874 гг., не привела к желаемому результату.

Менделеев имел обыкновение сохранять рукописи незаконченных работ, в которых содержались верные идеи и к которым он думал еще вернуться. Так, в его архиве имеется неопубликованная рукопись «Об эфире», отрывок из которой мы здесь и приводим: «Считая возможным существование хотя бы одного из „предводородных“ элементов..., предвидимых периодическим законом, я думаю, что подтверждение этого немало послужило бы для нового объединения и укрепления таких фундаментальных реальных знаний, как механика, физика и химия — помимо учения о „первичном веществе“».

Успехи, сделанные химией после открытия периодического закона, позволили не только предсказывать свойства элементов, недостающих в средней части системы, но и пытаться выйти за ее пределы. Именно так Менделеев подошел к предсказанию атомных весов и основных свойств «предводородных» элементов X и Y в 1902 г. в работе, посвященной химическому пониманию мирового эфира.

В раскрытии основных тенденций изменения физико-химических свойств элементов по группам и периодам видел Менделеев решение этой проблемы. Еще в 1869—1871 гг. он выдвинул положение, согласно которому элементы, начинающие группы периодической системы (Менделеев назвал их «типическими» элементами), не являются самыми характерными их представителями, так как имеют ряд аномалий. Элементы второго периода — Li, Be, B, C, N, O, F — действительно имеют ряд аномалий по сравнению с аналогами, стоящими в одной с ними группе.

На раннем этапе работы над периодическим законом и системой элементов Менделеев много внимания уделял изучению разностей атомных весов соседних элементов, изучению закономерностей изменения атомных весов у элемент-аналогов.

Анализируя разности в изменении атомных весов, он сопоставлял число четно- и нечетноатомных элементов в рядах.

Прежде всего обращало на себя внимание постоянство разности атомных весов нечетноатомных элементов ($\Delta A = 4$). Разность между атомными весами четноатомных элементов, стоящих в одном ряду, также равна 4, но при переходе к новому ряду она возрастает до 8.

В каждом ряду было четыре нечетноатомных и три четноатомных элемента.

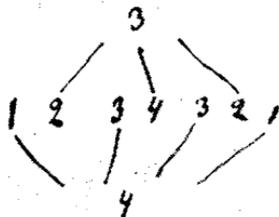
Отмеченные выше скачки в разности атомных весов при переходе к новому ряду навели Менделеева на мысль о возможности существования еще одного четного элемента в первых двух рядах ($X = 20$ и $X = 36$). Не входя в полемику по поводу интерпретации этих данных, хочется подчеркнуть предположение Менделеева о возможности нахождения в одном ряду равного числа четных и нечетных элементов (или 8 элементов, т. е. как выяснилось позже, 8 групп) с возрастанием валентности от 1 до 8. Однако, как видно из таблицы, изучение разностей атом-

Литература.

$H = 1 - 0$
 $Li = 7 - 4 = 3$
 $B = 11 - 3 = 8$
 $N = 14 - 5 = 9$
 $F = 19 - 4 = 15$
 $Na = 23 - 4 = 19$
 $Al = 27 - 4 = 23$
 $P = 31 - 4 = 27$
 $Cl = 35 - 4 = 31$
 $K = 39 - 4 = 35$

$Be = 9 - 7 = 2$
 $C = 12 - 3 = 9$
 $O = 16 - 4 = 12$
 $Mg = 24 - 8 = 16$
 $Si = 28 - 4 = 24$
 $S = 32 - 4 = 28$
 $Ca = 40 - 8 = 32$
 $Ti = 50$
 $Fe = 56$

... $x = 20$?
 ... $x = 36$ - ? ?



Рукопись таблицы четно- и нечетноатомных элементов, составленной Д. И. Менделеевым в начале 1869 г.

ных весов у элементов следующего ряда привело к непреодолимым трудностям. Прежде всего, составляя таблицу, Менделеев включил три четноатомных элемента этого ряда (по аналогии с предыдущими): $Ca = 40$, $Ti = 50$, $Fe = 56$.

Первый четный элемент ряда — кальций — имеет атомный вес, на единицу превышающий атомный вес предшествующего нечетноатомного элемента $K (39)$. То же наблюдается и в других рядах ($Li = 7$, $Be = 9$, $Na = 23$, $Mg = 24$). Но атомный вес титана увеличивается скачком (50), что даже с учетом (в дальнейшем) исправления на 48^1 представляет аномалию при сравнении с уже извест-

¹ Кстати, это подозревал уже Менделеев (Основы химии. Изд. 1-е. Т. 2. 1869, с. 765).

ной разностью 4. Не потому ли в первое время Менделеев думал, что здесь не хватает нескольких элементов¹?

Далее. Железо стоит третьим в ряду, т. е. выступает как аналог кислорода и серы, находящихся в предшествующих рядах. Это подтверждается мыслями о свойствах железа, которые изложены Менделеевым в других работах.

Так или иначе, но здесь стройное здание, построенное на разностях атомных весов, рушилось. Неясным, в частности, оставалось положение хрома. Складывается впечатление, что Менделеев колебался в определении его характерной валентности — 6 (CrO_3) или 3 (Cr_2O_3), — это видно из документов архива Д. И. Менделеева². По-видимому, не случайно в одном из вариантов системы Менделеев пытается поместить хром в III группу на место будущего скандия. Однако анализ, проделанный Менделеевым, принес пользу. Он указывал на сложность изменения атомных весов при переходе к рядам с переходными элементами, на недостаточность изучения разницы в атомных весах при определении места некоторых звеньев в системе.

Изученные в XIX веке факты немоного изменения свойств, различный характер их изменения лишний раз убеждали ученых в сложности элементов. Рижский химик Ю. М. Радик в статье «О прерывной естественной периодической системе химических элементов» так и писал: «Существование как самой по себе периодической системы, так и особенности перерывов в свойствах элементов, могут служить признаками сложности строения химических индивидуумов, называемых атомами элементов».

Идеи Менделеева о сложности элементов, о связи строения системы с внутренним строением атомов, постановка вопроса о границах системы и использование для решения этих проблем различных физических и химических свойств элементов оказались исключительно плодотворными не только в химии, но и в физике. Имен-

¹ Мысль, до некоторой степени оправданная тем, что при переходе от щелочноземельных металлов к металлам с большей валентностью Менделеев столкнулся с церитами, имеющими близкие атомные веса.

² Менделеев Д. И. Научный архив. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 26.

но в этом направлении шло познание природы элементов, «внутренней механики атомов и частиц».

Подводя итог, можно сказать, что Менделеев сумел правильно решить вопрос о систематике элементов потому, что не находился в плену ни у одной из крайних точек зрения. Он не шел только по пути отыскания арифметических законов изменения атомных весов. Он изучал всевозможные взаимосвязи между элементами, принимая во внимание и другие свойства. Вместе с тем он верил в возможность отыскания общего закона. Он писал: «признают чересчур многое индивидуальным... Связать эти индивидуальности общему идеею — цель моей естественной системы»¹.

Ту же мысль высказывает Менделеев по поводу работ Густавсона и Потылицына, показавших, по его мнению, «ясную зависимость хода разложения не от каких-либо неизвестных особенностей элементов (от сродства и т. п.), а от их массы и места в системе». Менделеевское представление о «месте элемента» явилось важнейшим рычагом во всем дальнейшем понимании природы элементов.

Периодический закон закрепил успехи атомной теории и поставил на повестку дня новые вопросы строения вещества.

Д. И. Менделеев о сложности атомов и взаимопревращаемости элементов

Проблема сложности атомов и возможности их взаимопревращаемости особенно занимала Д. И. Менделеева в 60-е годы, когда он уже работал над системой химических элементов. Характерно для Менделеева, что в статьях, написанных на другую тему, он часто обращается к волнующим его вопросам. В одной из статей по сельскому хозяйству, говоря о значении химии, он пишет: «Ни один химик не решится отрицать того, что один элемент может превращаться как-нибудь в другой элемент»².

Надо сказать, что многие идеи, высказанные Менделеевым, оказались очень верными, его проникновение в сложный, совершенно еще не познанный тогда мир атомов было поразительно глубоким. И это в период, когда

¹ Менделеев Д. И. Научный архив. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 618.

² Менделеев Д. И. Собр. соч. Т. 16, с. 77.

господствовали упрощенческие, механистические гипотезы о сложности атомов!

Конечно, не случайно гипотезу Праута Менделеев называл арифметическим законом, хотя и признавал, что иногда можно представить водород как бы входящим в атом щелочного металла при образовании атома щелочноземельного металла. Менделеев писал: «Как будто бы $\text{NaH}=\text{Mg}$ и $\text{KH}=\text{Ca}$, что согласно и с их атомностью. KH заключает два одноатомных элемента, есть двухатомная группа, как и Ca ». Приведенный пример показывает, что, даже пользуясь, казалось бы, представлениями Праута, Менделеев стоял на совсем иных позициях: не просто количественный рост, а качественное изменение, скачок. Вот первый вывод, который можно сделать исходя из взглядов Д. И. Менделеева. Так, по Менделееву, новое качественное образование (новый элемент) не может быть простым сложением других.

Как же все-таки представлял себе Менделеев сложность атомов?

По его мнению, бесполезно искать составные части атомов всех элементов среди каких-либо атомов элементов, пусть даже самых легких. В «Дневнике», который он вел в 1870—1871 гг., Менделеев записывает: «За пределом O и H — ультиматы»¹, т. е. более простые материальные частицы.

Эта же мысль в более развернутом виде изложена в первом издании «Основ химии»: «Легко предположить..., что атомы простых тел суть сложные существа, образованные сложением некоторых еще меньших частей (ультиматов), что называемое нами неделимым (атом) — неделимо только обычными химическими силами... выставленная мной периодическая зависимость между свойствами и весом, по-видимому, подтверждает такое предчувствие...»

Таким образом, второй вывод состоит в следующем: химические элементы построены из более мелких и простых, чем атомы, материальных частиц.

Здесь мы хотели бы обратить внимание на одно обстоятельство, ускользнувшее из поля зрения участников дискуссий о гипотезе Праута. Ведь если принять менделеевский подход к оценке атомного веса тяжелого эле-

¹ Менделеев Д. И. Научный архив. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 611.

мента, как бы формально состоящего из некоторого числа более легких

$$A_{т. \text{эл}} < n A_{л. \text{эл}}$$

то с равным успехом можно предположить такое же формальное сложение и из атомов водорода (гипотеза Праута); важно лишь то, что признается принципиальное отличие от арифметического сложения масс (предположение Менделеева):

$$A_{т. \text{эл}} < n A_{H}$$

Но в том-то и дело, что Менделеев отрицал самую возможность «строительства» с помощью водорода, являющегося химическим элементом.

Идеи Д. И. Менделеева о взаимопревращаемости и происхождении химических элементов тесно связаны с основными его мыслями о их сложности.

Примечательны следующие его слова, занесенные в «Дневник» 1870—1871 гг.: «Следовательно, все сводится на элементы, все учение химии состоит в учении о свойствах элементов: цель и задача — превратить один в другой — это будет дальше. Как изучаются свойства SO_2 и SO_3 ? Пока они целы, а потом их взаимные превращения. Что же знаем об элементах, где здесь конец? Прежде чем знать что-либо, нужно найти меру. Атомный вес. Измерение. Затем качество»¹. Таким образом, Менделеев задумывается об объективных критериях оценки элемента как единицы материи.

Поразительно также и то, что задолго до появления конкретных результатов в изучении явления взаимопревращаемости элементов Менделеев ставит вопрос об изменении массы и энергии в подобных процессах.

Менделеев рассуждает следующим образом. При химических реакциях, например при разложении $FeCl_2 = Fe + Cl_2$, вес вещества не меняется; если же платина превращается в железо ($Pt = Fe + Fe + Fe + Fe$), то вес 4 Fe не будет равным 224 (т. е. весу четырех грамм-атомов железа: 4×56), а может быть только 197 (т. е. вес одного грамм-атома платины)². Произвольность выбранного примера очевидна, но характерна постановка вопро-

¹ Менделеев Д. И. Научный архив. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 615.

² Там же, с. 617.

са¹. Так, в 1871 г. Менделеев писал: «Согласившись даже с тем, что материя элементов совершенно однородна, нет повода думать, что n весовых частей одного элемента или n его атомов, давши один атом другого тела, дадут n же весовых частей, то есть, что атом второго элемента будет весить ровно в n раз более, чем атом первого»².

В одной из первых работ по периодическому закону он прямо пишет: «Если бы известный нам элемент разложился или образовался новый, то это явление сопровождалось бы потерей или приращением веса»³.

Таким образом, Менделеев признавал принципиальное отличие таких реакций (мы теперь сказали бы — ядерных) от обычных химических реакций. Можно согласиться с Б. М. Кедровым, что Менделеев предвидел также явление, известное ныне как «дефект массы».

Рассматривая вопрос об изменении энергии при образовании легких атомов из атомов более сложных элементов, Менделеев исходит из положения, что такая реакция должна быть экзотермической, т. е. идти с выделением энергии. Об этом Д. И. Менделеев пишет в своем «Дневнике» так: «Материя простого тела, соединившись сама с собою, дает более тяжелые атомы тяжелых элементов — они прочны, в них, в образовании этих сложных элементов потратилась энергия...»⁴. Не потому ли Менделеев сомневался в возможности найти закон изменения атомных весов, справедливый для всех элементов?

Так русский ученый-материалист Д. И. Менделеев еще в конце 60-х и начале 70-х годов XIX века остановил свое внимание на наиболее жгучих вопросах, которые охватили науку спустя несколько десятков лет.

¹ Чешский философ Й. Челеда («Философия и естествознание». М., «Прогресс», 1965, с. 249) справедливо связывает с этими представлениями Менделеева его работы по точным измерениям веса веществ в различных условиях, а также массы веществ при химических реакциях, проведенные позднее в Главной палате мер и весов. Открытия в физике в конце XIX века показали, что «свет и тепловое излучение так же материальны, как все остальное... Материалист Менделеев предугадал этот философский результат новых открытий и сделал из него свои выводы».

² Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 2-е. Спб., 1873, с. 236.

³ Менделеев Д. И. Новые материалы по истории открытия периодического закона. М., Изд-во АН СССР, 1951, с. 66.

⁴ Менделеев Д. И. Научный архив. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 617.

Д. И. Менделеев о коренных свойствах атома

Если в органической химии основным понятием при рассмотрении состава, строения и свойств химических соединений являлось понятие «молекула», то в неорганической химии им стало понятие «атом».

Этим, как показал Д. И. Менделеев, особенно в критике правил аддитивности и учения о валентности, аналогия исчерпывалась. Свойства молекул могли быть рассмотрены в свете химического строения. В то же время изучение свойств атома в зависимости от их внутреннего строения предполагало необходимость изучения внутренней природы атомов, т. е. их физического строения.

Можно проследить шаг за шагом, как начиная с рассмотрения атомной теории Дальтона, Менделеев постоянно обращается к исследованию самых разнообразных свойств атома. Изучение изоморфизма и всестороннее рассмотрение закона Митчерлиха (связь с составом и атомными объемами) приводит его к использованию такого понятия, как состояние атома.

Это понятие уже встречалось в трудах Д. Дальтона («теплородные оболочки атома»), К. Л. Бертолле («изменение состояния атома данного элемента в различных его соединениях»), К. Раммельсберга («изменение состояния атома при переходе его в различные изоморфные тела») и было призвано объяснить индивидуальные свойства соединений.

Изучение удельных объемов атомов и сферы действия правила равноостаточности (аддитивности величин удельных объемов), сформулированного Г. Коппом, а в дальнейшем других подобных правил приводит Менделеева к установлению закона сохранения «простых атомов» при химических реакциях¹. Изучение закона эквивалентов и анализ роли атомных весов в раскрытии сущности химических явлений приводит его к утверждению, что наиболее важным или коренным свойством атома является его атомный вес, а не эквивалентный, который связан с переменным свойством — валентностью. Д. И. Менделеев писал в этой связи: «Два из наблюдаемых в настоящее время явлений — постоянство атомного веса и неразло-

¹ Менделеев Д. И. Основы химии. Т. I. Л.—М., Гостехиздат, 1947, с. 541.

жимость — до сих пор тесно и исторически связаны друг с другом»¹.

Рассмотрение разностей атомных весов элемент-аналогов и сопоставление их с изменением других свойств начиная с удельных объемов привело Менделеева к открытию периодического закона.

Анализ таких понятий, как химическое соединение, простое вещество, химический элемент и других, привел Менделеева к утверждению о зависимости всех свойств элемента (т. е. атомов, молекул, кристаллов, простых и сложных веществ и любых других объектов химии) от двух коренных свойств атома: атомного веса и «той его способности, которая выражена в формах соединений». Оба эти свойства с открытием периодической системы можно было выразить через одно понятие: место элемента в системе.

Это понятие заняло в учении о периодичности особое место. В нем отразилось сочетание общих свойств атомов (способность к последовательному образованию определенных форм соединений в зависимости от принадлежности к соответствующему разряду, правило четности). Конкретный набор соединений зависит также от номера группы и ряда (правило монотонности и немонотонности). Индивидуальные свойства (атомный вес, спектр атома, растворимость его соединений и другие количественные характеристики конкретных веществ) — результат «пересечения» специфических законов.

Указывая на причины периодичности всех перечисленных выше характеристик, Менделеев писал: «Периодическая изменяемость простых и сложных тел подчиняется некоторому высшему закону, природу которого, а тем более причину — ныне еще нет средства охватить. По всей вероятности она кроется в основных началах внутренней механики атомов и частиц»².

Говоря о тех силах, которые действуют в веществе и приводят к образованию симметрии кристаллов и повторению некоторых фрагментов соединений, ученый писал: «Кристаллическая форма несомненно есть выражение того отношения, в котором находятся атомы в части-

¹ Менделеев Д. И. Собр. соч. Т. 2, с. 203.

² Менделеев Д. И. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 384.

цах (молекулах) и частицы в самой массе вещества»¹.

Если бы во времена Менделеева родилась новая система понятий, основанная на использовании понятия заряд ядра, можно не сомневаться, что он сумел бы подойти критически к старой системе.

Ведь в те годы, когда Менделеев шел к открытию периодического закона, он имел возможность пользоваться только свойствами молекул или кристаллов и на их основе догадываться о свойствах атомов, из которых построены другие объекты химии. Это отражение периодических свойств атомов на макроскопическом уровне нередко оказывалось искаженным, о чем теперь хорошо известно.

Вот почему столь важно было найти или вычислить такие свойства атома (атомный объем, изоморфизм, формы соединений), которые позволили бы с разных сторон подойти к поведению атомов. При этом важны были не абсолютные значения таких величин как атомные объемы, а их отношения. Они-то и позволили обнаружить закон изменения свойств — периодический закон.

¹ Менделеев Д. И. Основы химии. Т. 1. Л.—М., Гостехиздат, 1947, с. 377.

ОТНОШЕНИЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА К ПРОБЛЕМЕ
ЕДИНСТВА МАТЕРИИ
И СЛОЖНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ

Одним из основных вопросов в системе представлений о материи и веществе, о природе элементов и периодическом законе был вопрос о так называемом единстве материи или существовании незначительного числа «праэлементов», из которых сложены атомы всех существующих на Земле и во Вселенной элементов.

К этой проблеме Д. И. Менделеев обращался до и после открытия периодического закона. Она обсуждалась вновь и вновь по мере того, как новые экспериментальные открытия и теоретические разработки оживляли обсуждение тех или иных ее сторон. К их числу можно отнести следующие: определение атомных весов элементов и попытки установить взаимосвязь между ними, изучение спектров и попытки с их помощью заглянуть в глубь атомов, и, наконец, открытие инертных газов и электрона.

160 лет прошло с тех пор, как английский ученый У. Праут высказал гипотезу о едином происхождении всех химических элементов. Идея Праута о том, что атомные веса элементов должны быть кратны атомному весу водорода и что атомы элементов состоят из первичной материи (протила), основывалась на представлениях о единстве материи, которые возникли у различных ученых и философов в древности. Но научное обоснование это положение получило лишь в дальтоновской атомной теории. Дискуссии о гипотезе Праута возникли в период, когда были сделаны попытки систематизировать химические элементы. Постоянное обращение ученых к гипотезе Праута объясняется тем, что эти попытки основывались прежде всего на сопоставлении атомных весов¹.

¹ Кедров Б. М. Эволюция понятия элемента в химии. М., Изд-во АПН РСФСР, 1956.

Решающим толчком к развитию проблемы единства материи в естествознании XIX века явилось открытие Д. И. Менделеевым в 1869 г. периодического закона и периодической системы химических элементов.

Большую роль в решении этой проблемы сыграли спектральные исследования (Н. Локьера, У. Крукса, П. Лекок де Буабодрана, Г. Гартли, Дж. Чиамичана). Особого внимания заслуживает доклад У. Крукса «О происхождении химических элементов», прочитанный в 1886 г. в Бирмингеме.

Как известно, решение поставленных наукой XIX века вопросов оказалось возможным лишь через несколько десятилетий на основе экспериментальных открытий и теорий строения атома и происхождения химических элементов.

Гипотеза Праута и проблема систематики элементов в первой половине XIX века

С созданием основных положений атомно-молекулярного учения в химии все чаще возникало стремление установить взаимосвязь между различными свойствами атомов и молекул. Если создание Дальтоном атомной теории привело к широкому изучению и экспериментальному определению атомных весов, то введение понятия о молекуле привело не только к развитию методов определения молекулярных весов, но и к изучению свойств составляющих молекулу атомов (атомные объемы, изоморфизм, валентность).

Гипотеза Праута возникла на новой почве (атомная теория Дальтона), пыталась ответить на новые вопросы (изучение связи свойств с составом), но опиралась при этом не на новые экспериментальные факты о строении и составе атомов, а лишь на те теоретические построения, которые могли возникнуть на первом (сугубо качественном) этапе изучения атома как сложной системы (отношение атомных весов химических аналогов). Напомним в этой связи, как гипотеза Праута возникла и обсуждалась в те же годы, что и систематика И. Дёберейнера.

В обсуждении этой гипотезы принимали участие такие известные ученые, как Я. Берцелиус, Ж.-Б. Дюма, Ж. Стас, Ш. Мариньяк и др. Ею интересовались Д. И. Менделеев и Л. Мейер. К ней обращались и во второй половине XIX века (У. Крукс). Длительный интерес к подня-

тым Праутом вопросам говорит об отсутствии экспериментальных доказательств или опровержений взглядов Праута.

Д. И. Менделеев так оценивает гипотезу Праута: «Ясный смысл этой гипотезы, для подтверждения или опровержения которой проведено было столь много исследований, чрезвычайно важен и заслуживает того внимания, которое ей было придано... Её нельзя не отрицать, не допускать по недостатку данных»¹.

Гипотеза Праута способствовала постановке вопроса о сложности атомов и вызвала целую серию работ по экспериментальному определению атомных весов элементов. Кроме того идеи Праута о кратности атомных весов элементов атомному весу водорода и сложении всех атомов из первичной материи существенно повлияли на то из направлений систематизации элементов, которое основывалось на поисках закономерностей изменения атомных весов (главным образом, Дюма и его последователи). Начало этому направлению положил своими работами Дёберейнер (1816 г.), который развивал идею о существовании триад сходных элементов и утверждал, что атомный вес среднего элемента в триаде оказывается средним арифметическим атомных весов крайних членов триады.

В 1859 г. Ж.-Б. Дюма привел следующий закон изменения атомных весов элементов группы азота:

| | |
|----------------------------------|-----|
| $N = 14$ | 14 |
| $P = 14 + 17$ | 31 |
| $As = 14 + 17 + 44$ | 75 |
| $Sb = 14 + 17 + 44 \times 2 + 3$ | 122 |

Существование повторяющихся слагаемых в строках не случайно. Закон изменения атомных весов укладывался в рамки механистических правил аддитивности, господствовавших в науке того времени. Известно, что подобно Прауту, стремившемуся найти простую (кратную) связь между атомными весами элементов, аналогичные попытки предпринимались и другими учеными, пытавшимися найти взаимосвязь между другими свойствами элементов,

¹ Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 1-е. Собр. соч., Т. 14. Л.—М., Изд-во АН СССР, 1949, с. 245—246.

например между атомным объемом или удельным весом (правила Коппа и Шредера) ¹.

К оценке величин атомных весов у сходных по химическим свойствам элементов очень часто подходили с «химической» меркой. Так, Гладстон указывал в 1853 г., что атомные веса (на самом деле эквивалентные веса) сходных элементов либо тождественны (Сг, Мп, Fe, Со, Ni — около 28), либо кратны (O=8, S=16 и т. п.), либо отличаются на постоянную разность (Li=6,5, Na=23, K=39,2: гомологическая разность 16). В первом случае, по мнению Гладстона, наблюдается аллотропия элементов, во втором — полимерия, в третьем — гомология. Русский химик А. И. Горбов справедливо оценил такой подход как констатацию «химической сложности элементов»².

В то же время на основе экспериментальных исследований значений атомных весов Ж. Стас в 1860 г. пришел к иному выводу: «...Мы должны рассматривать закон Праута как чистую иллюзию и считать неразлагаемые тела нашей планеты различными индивидуумами, не находящимися ни в каких простых весовых отношениях друг к другу. Бесспорную аналогию свойств, наблюдаемую между некоторыми элементами, следует искать в других причинах, не связанных с весовыми соотношениями реагирующих масс»³.

Как же относился Д. И. Менделеев к подобным вопросам, поднимавшимся в ходе дискуссии? Рассматривая и критикуя замечания оппонента Стаса — швейцарского химика Ш. Мариньяка, по мнению которого определить истинные значения атомных весов не позволяет непостоянство состава соединений, Менделеев подчеркивал: «Из этого не должно выводить, однако, того заключения, что простые тела по своей природе совершенно разнородны и никакой соизмеримости не имеют, потому что такое заключение нет возможности чем-нибудь подтвердить»⁴.

Как известно, признание атомных весов основным свойством элементов наряду с рассмотрением характера изменения других физических и химических свойств элементов привело Менделеева к открытию периодического

¹ Кедров Б. М. «Успехи химии», 1952, вып. 8, с. 969—987.

² Горбов А. И. Химические элементы. Металлоиды. Спб., 1909, с. 369.

³ «Успехи химии», 1940, т. 9, вып. 2—3, с. 275—303.

⁴ Менделеев Д. И. Основы химии. Изд 1-е. Собр. соч. Т. 14. Л.—М., Изд-во АН СССР, 1949, с. 247.

закона и созданию классификации химических элементов.

Не считая атомы химических элементов построенными из атомов водорода, а принимая, что они состоят из более простых единиц материи («ультиматы»), Менделеев считал атомный вес той количественной величиной, которая характеризует качественные изменения, происходящие при образовании элемента¹. Подтверждением этой мысли являются следующие слова Менделеева: «Согласившись даже с тем, что материя элементов совершенно однородна, нет повода думать, что n весовых частей одного элемента или n его атомов, давши один атом другого тела, дадут n же весовых частей, то есть что атом второго элемента будет весить ровно в n раз более, чем атом первого»². Таким образом, по мнению Менделеева, новое качественное образование (новый элемент) не может быть простым сложением составных частей. Этот важный материалистический вывод был экспериментально подтвержден и по достоинству оценен значительно позже.

Периодический закон Д. И. Менделеева и проблема единства материи в естествознании XIX века

Для дальнейшего развития проблемы единства материи важным событием стало открытие периодического закона и последовавшее за ним изучение периодичности свойств элементов, прежде всего физических свойств (электрических, магнитных и спектральных). Уже в первом издании «Основ химии» Д. И. Менделеев писал: «Легко предположить, но ныне пока еще нет возможности доказать и, может быть, это вовсе даже неверно и во всяком случае подлежит еще большему сомнению, что атомы простых тел — суть сложные существа, образованные сложением некоторых еще меньших частей (ультиматов), что называемое нами неделимым (атом) неделимо только обычными химическими силами... Выставленная мной периодическая зависимость между свойствами и весом, по видимому, подтверждает такое предчувствие...»³.

¹ Менделеев Д. И. Научный архив. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 617.

² Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 2-е. Спб., 1872, с. 263.

³ Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 1-е. Собр. соч. Т. 14. Л.—М., Изд-во АН СССР, 1949, с. 805.

В начале 70-х годов Менделеев провел ряд исследований по физике газов, занимаясь поисками более легких, чем водород, элементов. Тогда же в оставшейся неопубликованной работе «Об эфире» он писал: «Считая возможным существование хотя бы одного из «предводородных» элементов..., я думаю, что подтверждение этого немало послужило бы для нового объединения и укрепления таких фундаментальных реальных знаний, как механика, физика и химия,— помимо учения о «первичном веществе». Как известно, к этому вопросу Менделеев вернулся после открытия инертных газов, включив в периодическую систему нулевой период с гипотетическими элементами X и Y¹.

Вполне возможно, Менделеев пытался найти материальные частицы (ультиматы), с помощью которых можно было бы объяснить и строение вещества, и периодический закон. Его попытка не увенчалась успехом. Сложность элементов была экспериментально доказана физиками только в конце XIX века (открытие электрона и радиоактивности).

Подтверждение сложности атома ученые видели при изучении физических свойств элементов — оптических, электрических, магнитных свойств вещества. Так, например, основным результатом спектральных исследований явилась констатация гомологии спектров сходных элементов (Дж. Чиамициан, Г. Гартли и др.). На этом основании был сделан вывод, что сходные «элементы состоят качественно из одинаковой материи». Еще более определенные выводы делались на основе астрофизических исследований (Н. Локьер, У. Крукс). Так, известный английский ученый Н. Локьер в 1873 г. в статье «О спектрах звезд и о природе элементов» утверждал, что элементы являются особыми полимерными состояниями водорода. Ход его рассуждений таков: чем выше температура звезды, тем проще ее спектр. С понижением температуры из атомов водорода образуются металлические элементы сначала с наименьшими атомными массами, затем тяжелые, после чего появляются неметаллы и соединения последних с металлами.

Следует, однако, заметить, что на дискуссии в Парижской академии наук, где Локьер делал свой доклад, с кри-

¹ См. работу Д. И. Менделеева «Химическое понимание мирового эфира».

тикой ряда его высказываний выступил М. Берто. По его мнению, Локьер не увидел некоторых специфических особенностей элементов и тех реальных веществ, в состав которых они входят: от сложных веществ элементы отличаются не только своей неразложимостью. Не отрицая возможности превращений одних элементов в другие, Берто говорил о невозможности указанных превращений под влиянием тех же сил (теплота), воздействие которых вызывает диссоциацию сложных веществ. Берто считал, что в космическом пространстве действуют иные силы, поэтому элементы образуются не по тем законам, по которым превращаются сложные вещества под действием тепла.

С одной стороны, химики, изучавшие различные превращения веществ, в том числе и реакции разложения, не отрицали возможности разложения и взаимопревращения элементов, с другой, изучая качественное многообразие веществ, они в результате анализа пришли к представлению об атомном строении вещества (атомы и с качественной, и с количественной стороны являлись последней ступенью анализа), т. е. выявили материальных носителей свойств изучаемых ими простых веществ и соединений.

Изучая физические и химические свойства простых и сложных веществ, а также явления, сопровождающие химические реакции, химики понимали, что взаимопревращение элементов должно происходить в качественно иных условиях.

Физики (или химики, придерживавшиеся «физической» точки зрения), изучая взаимопревращения энергии или сил, действующих в природе, зачастую не хотели признавать специфики материальных носителей этих сил¹.

Естествоиспытатели того времени развивали свои взгляды в рамках механической картины мира и могли только догадываться о роли «внутренней механики атомов и частиц» (выражение Менделеева) в изучении вещества.

¹ Поэтому справедливым выглядит замечание Д. И. Менделеева, высказанное по поводу нашумевшей в свое время статьи С. Эмменса о превращении серебра в золото (см. с. 87). Д. И. Менделеев подчеркивал, что решение этих вопросов находится в зависимости от знаний физического строения и определения границ подобных превращений.

Указанные причины объясняют характер решения ряда узловых проблем в естествознании XIX века и позволяют вскрыть ошибки и заблуждения спорящих сторон в рассматриваемом вопросе. Споры обострились в конце 80-х и начале 90-х годов, когда на фоне уже сделанных или намечавшихся открытий (спектры элементов, гипотеза ионизации, электрон) становился неизбежным пересмотр старых понятий.

В 1886 г. У. Крукс прочитал доклад «О происхождении химических элементов», в котором привел ряд аргументов в пользу представлений о сложности элементов и справедливости гипотезы Праута. Этому докладу предшествовали экспериментальные исследования самого Крукса и других ученых по спектрам редкоземельных элементов. Крукс предположил, что все редкие земли являются смесью так называемых метаэлементов. Хотя такое представление основывалось на неправильной интерпретации спектров флуоресценции, оно подкреплялось неудачами при размещении редкоземельных элементов по группам периодической системы (Д. И. Менделеев, Б. Браунер)¹. Под влиянием круковской идеи о метаэлементах Браунер стал развивать свои представления о редких землях как «химических астероидах». Он писал: «Принимая во внимание то, что химики все более и более склоняются к взглядам, что все наши элементы сложены из какой-то первоначальной материи, мы можем себе представить, что при образовании редкоземельных элементов конденсация первоначальной материи не шла так далеко, как элементов иных».

Таким образом, изучение химических и физических свойств редкоземельных элементов и, как результат, их расположение в одной клетке периодической системы свидетельствовали о нивелировке индивидуальности указанных элементов. Между тем именно признание индивидуальности, самобытности элементов, даже при наличии периодического закона, установившего взаимосвязь между всеми элементами, являлось достоянием химии XIX века. Вот почему в 80-х годах Менделеев высказывался против «применения... многими... периодического закона для индукции единства материи, элементы образующей»².

¹ Трифонов Д. Н. Проблема редких земель. М., Госатомиздат, 1962.

² Менделеев Д. И. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 438.

Известно, что благодаря успехам термодинамики, а затем в связи с проникновением электронных представлений в химию у некоторых ученых появилось стремление пересмотреть установившиеся взгляды на причины многообразия окружающего мира. Отрицание атомной гипотезы и проповедь энергетизма — самое яркое выражение указанной тенденции.

Если мы примем энгельсовскую взаимосвязь наук по формам движения материи — физика, химия, биология, — то станет понятным, почему химики считали посягательство на индивидуальность элементов со стороны «энергетиков» и «электроников» (по выражению Менделеева) критикой атома как целого.

Но защита индивидуальности элемента велась Д. И. Менделеевым и его сторонниками скорее с позиций биологии, ибо они рассматривали индивидуальность элемента как индивидуальность живого организма, теряющего свою индивидуальность при расчленении.

Истинная оценка споров была дана позже с позиций диалектического материализма и на основе современной теории строения атома. Характерно, что в 1934 г. при обсуждении изложенных вопросов известный немецкий радиохимик Ф. Панет отметил: «Химия вынуждена основывать свои объяснения на качествах веществ, и в силу этого неустанно повторявшееся со стороны Менделеева подчеркивание индивидуальности химических элементов — в противоположность первичному веществу — и по сей день остается правильной основой учения о химических явлениях»¹.

Таким образом, жизнеспособность гипотезы Праута объясняется не только своевременностью ее появления (после создания и первых успехов атомной теории), но и ее простотой. Она способствовала совершенствованию методов определения атомных весов и развитию проблемы систематики элементов. Дискуссии, вызванные ее появлением, способствовали развитию понятия об элементе. Обсуждение поставленных наукой XIX века вопросов вышло далеко за пределы узких рамок этой гипотезы и выросло в обсуждение проблемы единства материи. В XX веке мы вспоминаем о ней и о других подобных гипотезах, как о кирпичике большого здания современных теорий.

¹ Юбилейный Менделеевский съезд. Тезисы докладов. Л., Гостехиздат, 1934, с. 18.

Д. И. Менделеев о применении спектрального анализа при открытии и изучении химических элементов

Как известно, открытия элементов с помощью спектрального анализа впервые были сделаны 115 лет назад, когда Г. Кирхгоф и Р. Бунзен указали на спектр нового элемента — цезия, который вскоре был выделен Бунзеном (1860); в 1861 г. были открыты рубидий (Бунзеном) и таллий (Круксом).

Эти исследования показали, что каждый химический элемент имеет строго определенный спектр, отличный от спектров других элементов. О выяснении причин установленной закономерности еще не могло быть и речи. Даже дальнейшее использование этого метода в открытии новых элементов было затруднено выбором объектов.

Успехи спектрального метода в открытии новых элементов в свою очередь явились толчком к поискам систематики химических элементов. Н. Н. Бекетов, например, писал об этом: «Открытие многих новых элементов с помощью спектрального анализа, пополняя их список, побуждало многих химиков заняться их классификацией...»¹.

Небезынтересно отметить, что Д. И. Менделеев неоднократно указывал на важность спектральных исследований в химии. Его первоначальное знакомство с этим методом относится к 1860—1861 гг., когда он был в научной командировке в Гейдельберге, где работали Бунзен и Кирхгоф. Хотя сам Д. И. Менделеев занимался тогда другими вопросами (изучение жидкостей), он интересовался исследованиями этих ученых и, возвращаясь в Россию, приобрел спектроскоп. 20 сентября 1861 г. Д. И. Менделеев пишет в своем дневнике, что читал лекцию в Институте инженеров путей сообщения на тему: «Как узнать чистоту препарата и о спектральном анализе»². Из архивных документов известно, что в ноябре 1862 г. на квартире академика Ю. Фрицше он демонстрирует собравшимся, среди которых были Н. Н. Зинин и Л. Н. Шишков, спектр таллия.

¹ Бекетов Н. Н. «Журн. РФХО», 1893, т. 26, с. 16.

² Научное наследство. Сборник. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1951, с. 169—170.

Д. И. Менделеев проводил спектральные наблюдения также в 1863 г., причем его особенно интересовало «сопоставление спектров». Спектральному анализу в эти годы посвящены и многочисленные исследования студентов Петербургского университета, что, очевидно, объясняется влиянием Д. И. Менделеева.

Вновь Д. И. Менделеев обратился к исследованию спектров в 1871 г., что, по-видимому, связано с попытками обнаружить неизвестные элементы, над предсказанием свойств которых он работал. По записи, сделанной им в своей рабочей тетради, видно, что в декабре 1871 г. Менделеев работал на спектроскопе, взятом у Ф. Ф. Петрушевского.

В заявлении Совету факультета в том же 1871 г. Менделеев пишет, что не имеет «большого спектрального прибора», а в 1873 г. совместно с А. М. Бутлеровым и Н. А. Меншуткиным обращает внимание руководства университета на необходимость расширения химической лаборатории «для помещения физических приборов и для производства физико-химических определений плотностей, спектральных наблюдений».

В 1875 г. Л. де Буабодран выделил галлий — один из элементов, предсказанных Д. И. Менделеевым, причем, как и полагал Д. И. Менделеев, галлий был обнаружен спектральным путем.

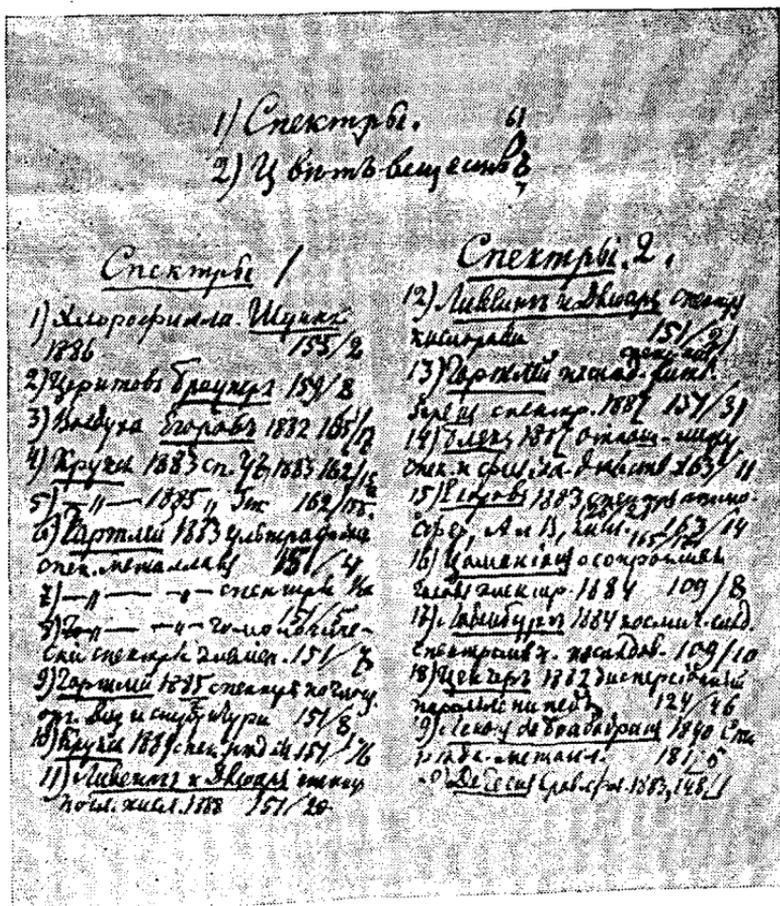
Успешное применение этого метода в химии вновь заставило Д. И. Менделеева обратиться к самостоятельным исследованиям спектров. Он заказывает спектроскоп в Англии у известного специалиста по оптическим приборам Дж. Броунинга. Сохранилось письмо последнего, в котором сообщается о высылке Д. И. Менделееву спектроскопа, а также содержится просьба выслать образец дэвия — нового элемента, только что открытого в России С. Ф. Керном¹.

11 января 1879 г. на заседании Русского физико-химического общества Д. И. Менделеев демонстрировал образцы галлия и его соединений и спектр галлия.

¹ Судьба этого открытия еще не прослежена до конца. Однако есть основания не считать его ложным (см. Мельников В. П. Дэвий: открытие истинное или ложное? — «Наука и техника. Вопросы истории и теории», 1973, вып. 8, с. 107).

В начале 80-х годов, занимаясь поисками германия в некоторых минералах, Д. И. Менделеев опять, по-видимому, обратился к оптическим методам.

Спектральному методу суждено было сыграть большую роль и в обнаружении газов нулевой группы — гелия, неона и аргона (90-е годы). Д. И. Менделеев и его сотрудники Н. Г. Егоров и Ф. И. Блумбах внимательно следят за результатами работ У. Рамзая, Д. Дьюара и др. Когда в 1901 г. проф. А. П. Лидов сделал сообщение об открытом им новом газе, имевшем по описанию сходство с аргоном, Д. И. Менделеев при участии проф.



Страницы из каталога библиотеки Д. И. Менделеева: составленный ученым список работ по спектрам, находящимся в его библиотеке

Н. Г. Егорова и других сотрудников Палаты мер и весов провел испытания этого газа (в том числе спектральным методом), однако сходство полученного газа с аргоном не было обнаружено.

Весьма важным следует признать установление качественной взаимосвязи спектров аналогичных элементов с положением последних в системе. Уже Л. де Буабодран указал на пропорциональность возрастания длин волн увеличению атомных весов у элемент-аналогов. Позднее то же показал английский физик Г. Гартли.

В октябре 1880 г. Д. И. Менделеев получил письмо и работу Чиамичиана, который пришел к выводу о наличии большого сходства в спектрах таких близких элементов, как бор, бериллий и углерод (он назвал их «карбониды»). Автор, сравнивая спектры элемент-аналогов, пришел к выводу, что «причину гомологии спектров элементов естественных групп должно искать в том, что такие элементы состоят качественно из равной материи». Такое утверждение Д. И. Менделеев встретил критически.

Особую роль сыграли спектральные исследования при изучении положения в системе бериллия, которое вызвало длительные дискуссии.

Положение бериллия в системе элементов, его атомный вес, а также спектр этого элемента рассматривались в статьях Г. Гартли, Т. Карнелли, присланных авторами Д. И. Менделееву. Гартли показал аналогию спектра бериллия со спектрами щелочноземельных элементов, что наряду с работами Б. Браунера, В. Я. Бурдакова, а также исследованиями Л. Ф. Нильсона и П. Петерсона, выполненными другими методами, подтвердило правильность помещения бериллия во II группу (и атомный вес 9,1, а не 13,8, как вначале полагали Нильсон, Петерсон и другие ученые).

Таким образом, спектральный метод оказался весьма плодотворным при обнаружении новых элементов; изучение свойств простых тел не обходилось без спектральных исследований. Такие успехи этого метода нашли отражение в химической литературе, и прежде всего в «Основах химии» Д. И. Менделеева. В работах других русских ученых также содержатся указания на успехи этого метода: можно сослаться на статьи Н. Гезехуса («Свет» № 2 за 1878, с. 55—63), И. Осипова («Закон периодичности», Харьков, 1887), Н. Г. Егорова (Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона. Т. 31, Спб., 1901) и других.

Однако теория атомных спектров по-прежнему не отвечала увеличившемуся числу экспериментальных работ, не были выяснены границы применимости спектрального метода. Это порою приводило к неверным толкованиям. Показательны в этом отношении факты, полученные Локьером при спектроскопических исследованиях и говорящие о сложности химических элементов. Как известно, сначала Локьер (исследуя спектр кальция), а затем У. Крукс (при изучении спектра иттрия) пришли к выводу о сложности элементов. Это в свою очередь натолкнуло Крукса на мысль о существовании нескольких разновидностей атомов одного элемента, различающихся атомными весами. Эти соображения были развиты Круксом в его речи при открытии химической секции Британской ассоциации в сентябре 1886 г.

На дискуссии в отделении физических наук Московского общества любителей естествознания, посвященной выступлению У. Крукса, в котором он приводил данные Локьера, едва ли не центральное место занял спор «о некоторых вопросах спектрального анализа и о пригодности его к экспериментальному доказательству разложимости элементов»¹.

В обсуждении этого вопроса приняли участие А. Г. Столетов, К. А. Тимирязев, В. В. Марковников, И. А. Каблуков, А. П. Соколов и многие другие ученые.

Однако В. В. Марковников обратил внимание на то, что «спектральный метод вскоре после первых услуг, оказанных им химии, все более и более ускользал от химиков, оставаясь преимущественно в руках физиков и астрономов».

Что же касается спектроскопических данных, свидетельствующих в пользу сложности элементов, то участники дискуссии выдвинули ряд возражений, указывая на малую изученность зависимости спектров от физических условий опыта (А. П. Сабанев) и на противоречие данных Н. Локьера результатам наблюдений других ученых, например, Ю. Фогеля (Н. Н. Любавин). К. А. Тимирязев поставил вопрос следующим образом: «Возможно ли предположить, что при одинаковых условиях один и тот же элемент дает различные спектры?».

¹ Выступления участников дискуссии напечатаны в «Трудах отделения физических наук Общества любителей естествознания», 1890, т. 3, вып. 1, с. 9—12.

Ни теория, ни практика конца XIX века не могли дать ответ на этот вопрос: он был решен лишь после получения экспериментальных доказательств сложности строения атома (работы Мозли и др.). Об этом отставании теории спектров известный советский физик Т. П. Кравец писал: «...25 лет назад вообще не существовало даже самой скромной попытки разобраться более детально в механизме, производящем явление спектра. Закономерности в спектрах скорее намечались или подозревались, чем устанавливались. Первая книга по теоретической спектроскопии, принадлежащая перу Гарбассо (сейчас она представляет собой не более, как исторический курьез), даже отрицала самую возможность по наблюдаемому спектру установить картину производящего его атома...»¹.

Изучение аналогии спектров элемент-аналогов имело большое значение для выявления закономерностей строения атомов. Уже в 20-е годы Д. С. Рождественским и его школой были исследованы связи спектральных свойств элементов с положением элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

При более детальном анализе закономерностей поведения элемент-аналогов последователь Д. И. Менделеева профессор Лесного института в Петербурге Е. В. Бирон в 1915 г. сформулировал правило вторичной периодичности. Справедливость этого правила была им проиллюстрирована целым рядом факторов. Тогда же Е. В. Бирон указывал, что это явление должно обнаружиться и при рассмотрении оптических спектров элементов².

Известный русский ученый Л. А. Чугаев в своей монографии «Периодическая система химических элементов» (1913 г.) писал, что, хотя закон зависимости оптических свойств от атомного веса еще не найден, можно не сомневаться, что подобно другим физическим свойствам он будет соответствовать учению о периодичности.

Таким образом, периодический закон и система химических элементов сыграли определяющую роль в систематизации разрозненных фактов спектроскопии, особенно в период отсутствия теоретических основ этой науки.

¹ Кравец Т. П. «Природа», 1928, № 3, с. 215.

² Бирон Е. В. Явления вторичной периодичности. — «Журн. РФХО», 1915, т. 47, с. 986.

Д. И. Менделеев о закономерностях изменения атомных весов

Вопрос о характере изменения атомных весов элементов (элемент-аналогов, четно- и нечетноатомных и т. д.) интересовал Менделеева по двум причинам: 1) атомный вес служил аргументом при изучении различных физико-химических функций элементов (простых веществ и соединений) и 2) раскрытие характера (закона) изменения атомных весов могло помочь в подготовке раскрытия внутренней природы атомов, а также структуры системы элементов.

Выше уже отмечалась взаимосвязь задачи определения атомных весов с развитием атомно-молекулярной теории, когда получаемые величины трактовались в соответствии с гипотезой Праута. Если к этому добавить также обсуждение проблемы массы атомов в связи с первыми идеями об изотопии, которые относятся уже к 80-м годам XIX века, то станет понятным постоянный интерес Менделеева ко всем вопросам, связанным с атомными весами (способы их определения, анализ величин на основе положения элемента в системе и т. п.), усилившимся особенно в связи с выяснением природы элементов и обсуждением принципа периодичности.

Исследованием закономерностей изменения атомных весов элементов Д. И. Менделеев занимался на всех этапах своей деятельности, о чем свидетельствуют материалы его личной библиотеки, письма к нему русских и иностранных ученых, а также выступления самого ученого. Еще в 1870 г. Д. И. Менделеев писал: «Необходимо различать общие свойства элементов, находящихся в периодической зависимости от атомных весов (например, способность давать определенные формы окисления — это свойство само по себе периодически), и индивидуальные свойства, зависящие от упомянутых выше отступлений (в характере изменения атомных весов элемент-аналогов при их сопоставлении по группам или рядам системы элементов.— А. М.)».

Д. И. Менделеев первым обратил внимание на монотонность изменения атомных весов в группах и рядах элементов, однако особую роль в установлении более определенного закона такого изменения сыграли работы Й. Ридберга (1885 г.) и А. И. Базарова (1887). Ученые указали на периодическое чередование атомных весов

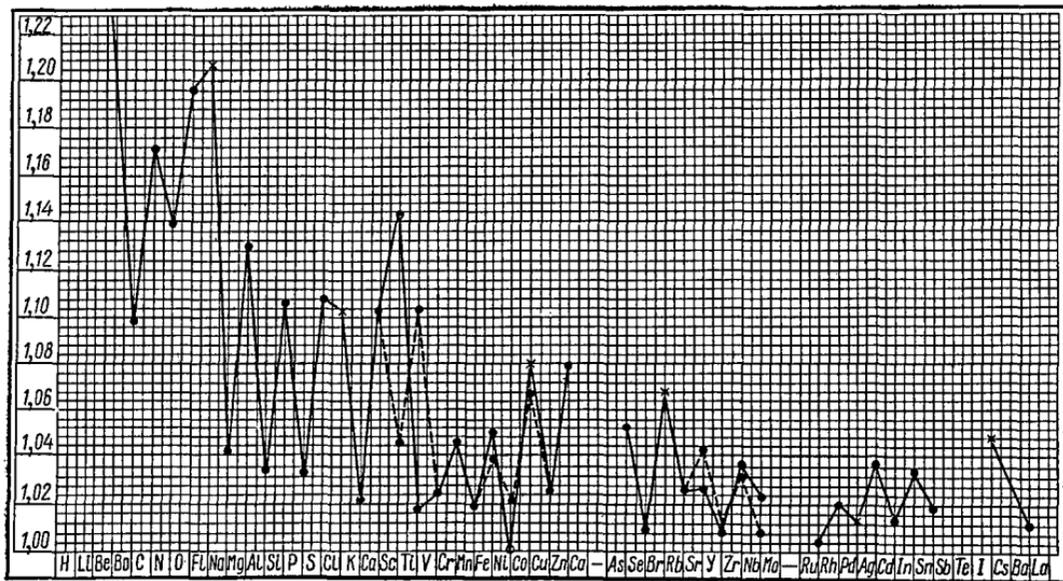


График изменения разностей атомных весов соседних элементов (ΔA) с ростом атомного веса (A)

элемент-аналогов, причем А. И. Базаров дал наглядное графическое изображение этого закона, отложив на оси ординат не абсолютные значения атомных весов, а их разности (ΔA) для двух соседних элемент-аналогов. После работ Е. В. Бирона такой характер изменения называют вторичнопериодическим.

Не только Д. И. Менделеев, но и многие его современники признавали отсутствие простой связи между законом изменения физико-химических свойств и законом изменения атомных весов элементов. Так, Ш. А. Вюрц писал в 80-х годах: «...Следует признать, что изменения... свойств далеки от того, чтобы прогрессировать правильно и одинаковым образом во всех группах. Иногда эти изменения быстры... иногда очень постепенны... Словом, если справедливо, что свойства тел вообще периодически изменяются с возрастанием атомного веса, то закон этих изменений ускользает от нас и, во всяком случае, не должен быть прост...»¹.

В начале нашего века У. Рамзай высказался следующим образом: «Изучение этой системы есть несколько болезненное удовольствие, хотя свойства элементов качественно, несомненно, меняются, и ближайшие количественные отношения указывают на их положение в периодической системе, однако существуют необъяснимые не-правильности, которые заставляют нас надеяться, что может быть, еще будут открыты последующие обобщения»².

О. Эттинген, приславший Д. И. Менделееву свою книгу «Опыт разыскания основных принципов атомной механики», писал ему: «Несмотря на громадное значение, которое эта система сыграла в химии для разыскания новых, неизвестных до сих пор элементов и в других отношениях, до настоящего времени не удалось открыть основной причины указанных в ней связей между атомными весами. Внимательно рассматривая этот вопрос, я пришел к заключению, что здесь заключается собственно два самостоятельных вопроса, а именно: 1-й касается того обстоятельства, что атомные веса образуют некоторую систему, и 2-й — что свойства элементов повторяются в известном распорядке, образуя т. н. периодическую систему»³.

¹ Вюрц Ш. А. Гипотезы о развитии атомов. Киев, 1887, с. 87.

² Ramsay W. «Travers. Z. anorg. Chem.», 1901.

³ Фон Эттинген О. Опыт разыскания основных принципов атомной механики. Вильно, 1904.

Описанная ситуация объясняет тот интерес, который Д. И. Менделеев неизменно проявлял к работам, в которых содержалась попытка найти какие-либо приближенные математические (алгебраические или тригонометрические) выражения периодического закона или взаимосвязи между атомными весами элементов. Он их рассматривал как «мыслительный» (и притом весьма приближенный) эксперимент в изучении внутренней природы атомов и взаимосвязей между ними, хотя понимал, что указанные «закономерности» не могут стать основой для предсказания элементов¹.

По сохранившимся в архиве Д. И. Менделеева статьям и письмам можно судить, что автор периодической системы внимательно относился к попыткам найти «выражение периодического закона». Так, В. Л. Ранцов предложил уравнение вида: $16X_n = aV_n + bV_{n+1}$ (где $a + b = 16$), которое можно было бы использовать для группы бора, а при изменении значения коэффициентов применять также и для других групп. На полях его рукописи «О правильностях атомных весов элементов и о единстве материи, составляющей элементы» рукой Менделеева сделаны наброски, которые он потом стёр. Удалось восстановить запись, и стало ясно, что Менделеев проверял возможность применения уравнения.

В ответ на сообщение Б. Н. Чичерина о том, что он, изучая закономерности изменения атомных весов, пришел к мысли о единстве материи, Менделеев писал 4 февраля 1889 г.: «Исход, очень изящный на вид, не прочен по существу, потому что: что такое объем атома? Что будет при иных условиях температуры и проч.? Как это все относится к главной теме химии — о превращении веществ?.. У Вас элементы сложны, на моем языке надо взять элементы как целое — индивидуум, анатомия — тут смерть элементов». Здесь снова очевидно стремление Менделеева отделить проблему отыскания законов изменения атомных весов от проблемы сложности элементов.

Во время пребывания на выставке в Нижнем Новгороде в 1896 г. Д. И. Менделеев встречался с И. И. Шенрока

¹ В библиотеке Д. И. Менделеева есть практически все работы по этому вопросу. К их числу относятся работы В. Л. Ранцова (1886 г.), А. Троицкого, Б. Н. Чичерина (1889 г.), И. И. Шенрока (1896 г.), И. Симоновича (1898 г.), А. В. Ивановского (1899 г.) и др. Их авторы пытались найти соответствующие уравнения, которые позволяли бы вычислить атомные веса элемент-аналогов.

ком, учителем математики, в 1876 г. окончившим Петербургский университет. До этого они переписывались, и Шенрок прислал Менделееву изложение своей работы, где для элементов IV группы он вводит уравнение, в котором фигурируют две переменные величины: номер ряда и номер элемента в ряду.

Со многими исследователями Менделеев встречался или переписывался. Например, Н. Симонович, автор работы «Гипотеза функции атомного веса элементов» (Тверь, 1898), пишет о встрече с Д. И. Менделеевым и о том, что тот показывал ему английский журнал, где регулярно помещаются точные данные по атомным весам элементов.

Из работ иностранных ученых, на которые ссылался Менделеев в «Основах химии», отметим находящуюся в его библиотеке работу Дж. Г. Винсента из лаборатории Кавендиша в Кембридже, помещенную в «Phylos. Magazine» (1902, р. 103—104). В этой работе всем элементам даны номера (от 1 для H до 92 для U), что само по себе интересно. Атомные веса вычислены по формуле $N = W^{1,21}$, где N — целые числа. Об этой формуле Менделеев писал, что «периодичность в ней почти скрывается»¹.

Об этих попытках своих современников Д. И. Менделеев писал в «Основах химии» и в «Лондонских чтениях» (особенно в первом из них — «Попытка приложения к химии одного из начал естественной философии Ньютона»), считая их «наводящими на размышления о действительных отношениях, существующих в природе».

Поэтому и математическое выражение периодического закона он предлагал искать, пользуясь иными областями математики (теорией чисел, понятием множеств), чем это нередко делали его современники (см. подробнее Д. Н. Трифонов «О количественной интерпретации периодичности». М., «Наука», 1971).

Менделеев понимал, что сложный характер закономерностей изменения атомных весов элементов указывает на существование причины, кроющейся в строении атомов.

Он заметил, что разность атомных весов соседних по периоду элементов может быть большой и незначительной. Элементы с малоразличающимися весами Менделе-

¹ Менделеев Д. И. Основы химии. Т. 2. М. — Л., Госхимиздат, 1947, с. 616.

ев называл «двойниками». В 1896 г. Г. Лоренц попытался объяснить это, воспользовавшись идеей образования атомов химических элементов парами. К числу таких «близнецов» он отнес пары элементов¹, разность атомных весов которых не превышает 1,4. О работе Лоренца Менделеев писал: «...Подобное отношение..., вероятно, имеет некоторую, ныне еще не ясную связь с общим взаимным отношением элементов и периодической законностью» и «должно выясняться лишь вместе с периодической системой».

Менделееву были известны три аномалии в изменении атомных весов: $\text{Ag}-\text{K}=0,848$, $\text{Co}-\text{Ni}=0,25$, $\text{Te}-\text{J}=0,69$ (в этих случаях атомный вес последующего элемента был не больше, а меньше предыдущего на указанную величину).

Безуспешны были попытки многих ученых исправить эту «нелепость». Многократно определяли атомные веса таких двойников, иногда ошибочно находили соответствие (например, чешский химик Б. Браунер нашел для Te значение 125). В 1905 г. Менделеев отказался от подобной нивелировки и решительно исправил «приглаженные места», что видно по таблице, подготовленной для печати: так, атомный вес Ag он исправил с 38 на 35,9, Ni — с 59 на 58,7, Te — со 127 на 127,6, J — со 127 на 126,97 (см. с. 74).

Среди многочисленных попыток дать анализ системы элементов на основе атомных весов наибольшего внимания заслуживают работы известного шведского физика И. Ридберга, который был одним из тех ученых, кто внес большой вклад в создание физических основ учения о периодичности.

Менделеев обратил внимание на работу Ридберга «Законы чисел атомных весов» и включил ее в специальный том своей библиотеки. В этом томе находятся работы «укрепителей периодического закона», причем имя Ридберга наряду с именами Винклера и Браунера вынесено на обложку тома.

¹ В 1947 г. С. А. Шукарев развил учение об элементах-двойниках и показал, в частности, что в начале системы (до галлия) они составляют пары, в которых предыдущий является периссадом (т. е. элементом с нечетным порядковым номером), а последующий — артиадом (с четным), после галлия, наоборот, предыдущим оказывается артиад.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ,

считая атомный вес кислорода $O = 16$.

(См. также таб. у Менделеева 1869)

| Группы | Вещи, имеющие свойства | Группы | Атомный вес | |
|--------|------------------------|---------|-------------|----------|
| R'0' | I | Li=39,1 | Rb=85,4 | Cs=132,9 |
| HO | II | Ca=40,1 | Str=87,5 | Ba=137,2 |
| R'0' | III | Sc=44,1 | Y=89,0 | La=138,9 |
| RO' | IV | Ti=48,1 | Zr=91,6 | Ce=140,2 |
| R'0' | V | V=51,4 | Nb=94,0 | Ta=182 |
| RO' | VI | Cr=52,1 | Mn=54,9 | W=184 |
| R'0' | VII | Mn=55,0 | Zn=65,4 | Cu=63,6 |
| | | | | Ag=107,9 |
| | | | | Au=197,2 |
| | | | | Hg=200,6 |
| | | | | Pt=195,1 |
| | | | | Ir=192,2 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | | | | Ir=193 |
| | | | | Ni=58,7 |
| | | | | Pd=106,7 |
| | | | | Pt=194,4 |
| | | | | Os=190 |
| | | | | Rh=103,4 |
| | </ | | | |

Ридберг сгруппировал все элементы в четыре разряда (n — некоторое целое число):

| Разряд | Число элементов | Список элементов |
|----------|-----------------|-------------------------------------|
| $4n$ | 10 | C, O, Mg, Si, S, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe |
| $4n + 1$ | 2 | H, Be |
| $4n + 2$ | 1 | N |
| $4n + 3$ | 10 | Li, B, F, Na, Al, P, Cl, K, V, Mn |

Из этого списка видно, что наибольшее число элементов подчиняется двум «законам» — $4n$ и $4n+3$, на основе чего нередко делался вывод о наличии простой повторяемости в системе (ΔA равно 4 или 3).

В статье, опубликованной в 1897 г., Ридберг предлагал выражать атомные веса формулой $P=N+D$, где N — некоторое целое число, D — величина, меньшая, чем N , примерно равная единице.

Если буквой M обозначить некоторое целое число, которое можно назвать порядковым номером, то при нечетном M элемент обладает нечетной валентностью и нечетным значением N , которое равно $2M+1$; при четном M валентность четная и $N=2M$. Тогда значение D оказывается периодической функцией атомного веса¹.

Известный немецкий ученый В. Нернст, рассматривая работу Ридберга в своей «Теоретической химии» (1900 г.), писал: «Отсюда, по-видимому, следует, что при изыскании над периодической системой вместо атомных весов нужно брать за независимую переменную значения N или, быть может, еще лучше — значения M , связанные с N весьма просто».

В заключение заметим, что Менделеев был знаком с подобными рассуждениями, чему много свидетельств можно найти в последних изданиях «Основ химии», но считал их спекулятивными. Менделеев не принимал активного участия в работе комиссии по атомным весам, хотя и высказывался относительно водородной и кислородной шкал атомных весов.

Уместно отметить, что к некоторым вопросам, имеющим прямое отношение к учению о периодичности, напри-

¹ Эти рассуждения Ридберга напоминают высказывания Менделеева в первые годы после открытия периодического закона (см.: Менделеев Д. И. Новые материалы по истории периодического закона. М., Изд-во АН СССР, 1950, с. 68 и др.).

| ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ. | | | | | | | | | | |
|--|-------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|--|------------------------|
| Рядъ. | 0 | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | |
| 1 | — | Водо-родъ H 1,008 | — | — | — | — | — | — | Richardson Wells 1915 No. 22, 23, 24 Cl 55, 470 No. 107, 120 | |
| 2 | Талій Cs 132,9 | Литій Li 7,03 | Берил-літій Be 9,1 | Боръ B 11,0 | Темпелъ C 12,0 | Азотъ N 14,0 | Кислородъ O 16,00 | Фторъ F 19,0 | | |
| 3 | Францій Fr 223 | Натрій Na 23,05 | Магній Mg 24,3 | Алюминій Al 27,1 | Кремній Si 28,1 | Фосфоръ P 31,0 | Сера S 32,06 | Хлоръ Cl 35,45 | | |
| 4 | Аргентъ Ag 107,9 | Калий K 39,1 | Кальцій Ca 40,1 | Стронцій Sr 87,6 | Титанъ Ti 48,1 | Ванадій V 51,0 | Хромъ Cr 52,1 | Марганецъ Mn 55,0 | Железо Fe 55,8 | Никель Ni 58,7 |
| 5 | — | Медь Cu 63,6 | Цинкъ Zn 65,4 | Галій Ga 70,0 | Германий Ge 72,6 | Мышьякъ As 75,0 | Селенъ Se 79,0 | Бромъ Br 79,95 | | |
| 6 | Крипто-нъ Kr 81,8 | Рубидій Rb 85,4 | Стронцій Sr 87,6 | Иттрий Y 89,0 | Цирконій Zr 90,6 | Ніобій Nb 94,0 | Молибденъ Mo 96,0 | | | Ртуть Hg 200,6 |
| 7 | — | Серебро Ag 107,9 | Кадмій Cd 112,4 | Индій In 115,0 | Олово Sn 119,0 | Сурьма Sb 120,0 | Теллуръ Te 127,6 | | | Ири-дъ Ir 192,2 |
| 8 | Висмутъ Bi 208,0 | Цезій Cs 132,9 | Барій Ba 137,4 | Лантанъ La 138,9 | Селеній Se 140,0 | | | | | Осми-дъ Os 191,0 |
| 9 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | Платина Pt 195,0 |
| 10 | — | — | — | — | — | Танталъ Ta 183,0 | Вольфрамъ W 184,0 | | | — |
| 11 | — | Золото Au 197,2 | Ртуть Hg 200,0 | Талій Tl 204,4 | Свинецъ Pb 206,9 | Висмутъ Bi 208,0 | | | | |
| 12 | — | — | Радій Ra 226 | — | Торій Th 232 | — | Францій Fr 223 | | | — |
| Въ свѣтъ сдѣланные измѣненія. | | | | | | | | | | |
| R R'O RO R'O' RO' R'O' R'O' R'O' | | | | | | | | | | |
| R R'O R'O' R'O' R'O' R'O' R'O' R'O' | | | | | | | | | | |
| *) Мнѣніе «Рѣшительная» принадлежит Рт = 140,5, Водородъ Nd = 143,6, газодіоксидъ Gd = 152, аскорбій H = 178 и др. образуются сдѣланные измѣненія, которые принадлежатъ составу R'O', и потому должны быть помѣщены между Cs и Ta, но достаточна для изложенія и изложенія сдѣланные измѣненія, и периодической системы можно считать совершенною. | | | | | | | | | | |
| 1904. L1512 F1480 F1445 | | | | | | | | | | |

Таблица «Периодическая система элементов» с исправлениями значений атомных весов, внесенными Д. И. Менделѣевым при подготовкѣ восьмого изданія «Основ химіи»

мер проблема определения атомных весов, вопрос отражения закона в виде таблицы, Менделеев был достаточно равнодушен, так как не занимался ими сам. Он не оставлял, однако, без внимания все новейшие исследования на эти темы.

Так, в «Основах химии» и других своих трудах он неоднократно подчеркивал заслуги тех ученых, кому наука была обязана точнейшими определениями атомных весов: Берцелиуса, Стаса, Дюма, Кларка, Ричардса и др. Многие из их работ находятся в менделеевской библиотеке (и имеют дарственные надписи).

Таким образом, Менделеев владел всей информацией о внутреннем строении атомов, которую можно было получить путем химических и физико-химических исследований вещества во второй половине XIX века.

**ОТКРЫТИЕ ЯВЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНОСТИ
И ЕГО ВОСПРИЯТИЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВЫМ**

В 1896 г. А. Беккерель открыл явление радиоактивности. После определения массы и заряда электрона и обнаружения рентгеновских лучей этому открытию суждено было ознаменовать новый этап в понимании сложного строения и структуры атома. Потребовался не один десяток лет экспериментальных и теоретических исследований, прежде чем стали ясны основные законы микромира, управляющие количественной и качественной стороной этого явления. Таким образом, при жизни Д. И. Менделеева в этом направлении были сделаны только первые шаги.

Напомним важнейшие факты, относящиеся к первому этапу в изучении нового явления. В 1896 г. Беккерель обнаружил, что соли урана испускают невидимые лучи, действующие на фотопластинку. В 1898 г. Г. Шмидт и М. Кюри наблюдали радиоактивность тория. В том же году П. и М. Кюри открыли радий и полоний, а А. Дебьерн в 1899 г. выделил актиний (этот же элемент обнаружил также Ф. Гизель). Надо заметить, что важнейшие физические и химические свойства указанных элементов были еще раньше описаны Д. И. Менделеевым.

Начались исследования природы радиоактивности. Как и полагал Беккерель, радиоактивность оказалась свойством атома, а не молекулы: радиоактивными были соединения урана и тория. Вначале у многих ученых складывалось мнение, что радиоактивность присуща только этим двум элементам, но затем М. Кюри обнаружила, что радиоактивность природного хальколита — минерала, содержащего уран, значительно больше, чем искусственно приготовленного. Это навело на мысль о существовании в природных образцах неизвестных радиоактивных элементов. Так были начаты работы, увенчавшиеся открытием полония, затем радия и актиния.

Природа радиоактивности была понята не сразу даже пионерами изучения этого явления. Так, у П. Кюри были сомнения: не представляет ли собою самопроизвольное излучение радиоактивных веществ вторичного рентгеновского излучения. Неясен был также источник энергии для осуществления этого излучения: либо она поступает извне, либо радиоактивные элементы уже обладают запасом избыточной потенциальной энергии. Так, например, М. Кюри считала, что вся атмосфера пронизана лучами, подобными лучам Рентгена, которые улавливаются радиоактивными веществами и преобразуются в лучи Беккереля.

Важными для познания природы радиоактивности явились опыты супругов Кюри, установивших, что электромагнитное поле и рентгеновское излучение не оказывают влияния на радиоактивный распад.

Радий, полоний и актиний были обнаружены в результате изучения радиоактивного распада урана и тория. Они также были радиоактивными: распадаясь, превращались в другие, более легкие элементы, среди которых чаще всего можно было обнаружить гелий, различные газообразные эманации (изотопы радона), а также свинец.

Все эти исследования создали предпосылки для создания первых теорий радиоактивного распада. Одной из них стала теория Э. Резерфорда и Ф. Содди.

Незадолго до создания теории Резерфорд при помощи электроскопа установил, что излучение урана состоит из двух компонентов, сильно различающихся проникающей способностью. Вскоре был обнаружен и третий, оказавшийся еще более проникающим. Эти компоненты назвали альфа-, бета- и гамма-излучениями.

В 1900 г. М. и П. Кюри высказали смелое предположение о том, что альфа-лучи состоят из частиц «атомного вещества». Такая точка зрения подтвердилась вскоре опытами Рамзая, Содди, Дебьерна: один из самых легких элементов — гелий — был обнаружен в урановых и ториевых минералах, радиевых и актиниевых препаратах.

Вскоре Ф. Гизель обнаружил отклонение бета-частиц в магнитном поле, причем такое же, как отклонение катодных лучей. Был сделан вывод, что бета-частицы имеют отрицательный заряд. Резерфорд установил, что альфа-лучи имеют положительный заряд и предположил, что они являются атомами гелия, несущими двойной заряд. Окончательно это было подтверждено экспериментально

Э. Резерфордом и Г. Гейгером только в 1908 г. с помощью специального счетчика альфа-лучей¹.

Исследования состава выделяющихся продуктов и процесса радиоактивного распада дали возможность разработать первую теорию, объяснившую почти все известные тогда факты. Зачатки этой теории содержались уже в трудах М. и П. Кюри, но более строго она была изложена Резерфордом и Содди в 1908—1911 гг. Суть ее заключается в следующем: ядра радиоактивных атомов самопроизвольно превращаются с постоянной для каждого элемента скоростью в другие, химически отличные атомы, испуская при этом лучи, состоящие из атомов (альфа-частицы) или других частиц вещества (электроны, гамма-лучи).

Эта теория позволила наметить три вида радиоактивных превращений (альфа-, бета-, гамма-), установить существование трех семейств радиоактивных элементов — тория, урана и актиноурана.

Известный радиохимик М. Н. Гайсинский в одной из своих работ справедливо писал: «Чтобы представить себе исключительную смелость данной теории, следует вспомнить, что в то время многие химики (и не из второстепенных) рассматривали атомное строение материи как умозрительное построение, а другие ученые легко смешивали понятие атома и молекулы».

Таким образом, Резерфорд и Содди были уверены в реальности существования атомов: они не сомневались в том, что радий, полоний и актиний ничем не отличаются от остальных элементов в химическом отношении и во все не являются молекулярными соединениями каких-либо атомов с гелием. Однако накопление новых экспериментальных данных заставило вернуться к вопросу: что же такое химический элемент?

В середине XIX века химикам было известно около 60 химических элементов. Их открытию химия обязана физическим методам обнаружения индивидуальности химических элементов. Так, в начале XIX века с помощью электрохимии были получены щелочные и щелочноземельные металлы, а также доказана элементарная природа хлора и фтора. С помощью спектрального анализа

¹ См. подробнее: Вяльцев А. Н. Открытие радиоактивности как узел в сети линий научного развития — В кн.: Учение о радиоактивности. История и современность. М., «Наука», 1973, с. 23—46.

в середине XIX века ученые обнаружили еще несколько элементов.

После открытия периодического закона таблица химических элементов пополнилась новыми элементами. Это были, во-первых, элементы, предсказанные Менделеевым (галлий, скандий, германий), некоторые редкоземельные элементы, предсказать которые было довольно трудно, и, наконец, инертные газы, о существовании которых в природе можно было только догадываться (Д. И. Менделеев, Н. А. Морозов), не подозревая, впрочем, о степени их инертности.

Однако успехи в открытии новых элементов, достигнутые при изучении радиоактивности в начале XX века, превзошли самые смелые ожидания. В первый год XX века были открыты три «эманации» — торон (Резерфорд), радон (Дорн) и актинон (Дебьерн и Гизель). Только в течение первого десятка лет было обнаружено 26 новых элементов! Но в периодической системе не было такого числа свободных мест. «В таком случае, — как остроумно заметил Рамзай, — мы оказываемся перед *embarras de richesse* (т. е. затруднение вследствие избытка)».

Теперь хорошо известно, что возникшее затруднение было преодолено вскоре с помощью представления об изотопии. Если вспомнить, что в тот период развития физики и химии знание атомного веса было решающим в определении положения элемента в системе, то можно понять положение ученого, столкнувшегося с этой проблемой. Подход к решению новой задачи определялся методологической позицией автора. По мнению одних ученых, периодическая система являлась прокрустовым ложем для новых элементов и, значит, неверна, по мнению других, — вновь открытые вещества не являются элементами.

Большинство ученых (особенно химики) подобно Рамзаю высказывали следующую мысль: «Было бы, несомненно, роковой ошибкой думать, что эти элементы не могут быть распределены по категориям периодической системы, оказавшей в прошлом столь замечательные услуги систематической химии».

Однако к 1911 г. решение еще не было найдено. Рамзай, например, высказывал предположение: не являются ли десять элементов, образующихся в результате испускания исходным веществом электронов, аллотропически элементами или псевдоэлементами. Иначе говоря,

опять была предпринята попытка решить возникший вопрос, основываясь на химических представлениях.

Так развивалось новое научное направление, которое привело со временем к существенным изменениям в научной картине мира.

Отношение Д. И. Менделеева к первым работам по радиоактивности

Д. И. Менделеев проявил живейший интерес к работам Беккереля и супругов Кюри. Как уже отмечалось, его давно волновала проблема «заселенности» последних клеток системы: он предполагал наличие некоторых особенностей у элементов конца таблицы.

Сразу же после открытия явления радиоактивности поступили сообщения об обнаружении двух новых элементов — радия и полония. Об этом событии известил его ученик Ю. Богуский¹, родственник М. Кюри.

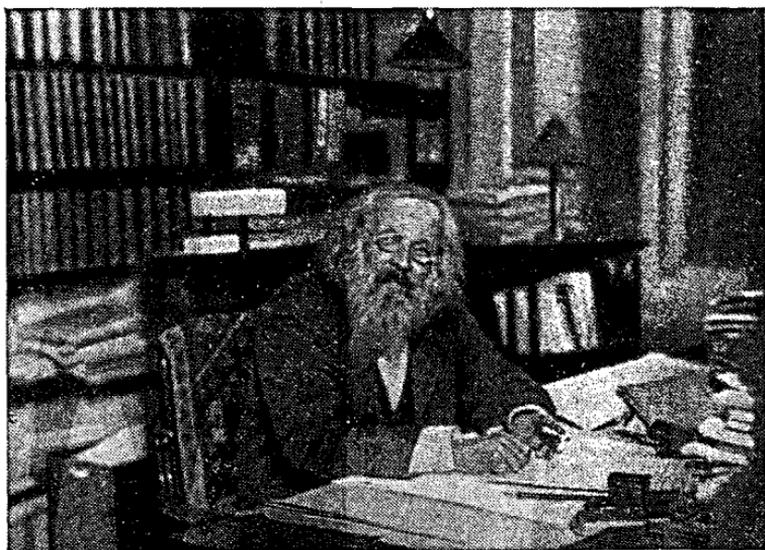
Открытие Кюри не могло не привлечь внимания Менделеева — ведь речь шла о решении двух важных и тесно связанных между собой вопросов: о природе нового явления и новых элементов. О значении этих вопросов для понимания сущности основных научных понятий Менделеев писал в седьмом издании «Основ химии». По его мнению, изучение аргоновых элементов и радиоактивных веществ должно было привести к более глубокому пониманию свойств урана: «Те и другие представляют своего рода неожиданность и крайность, какими-то еще глубоко сокрытыми способами связанные с крайностью в эволюции элементов самого урана». Менделеев подчеркивал также, что с этой точки зрения особенное значение приобретает атомный вес урана, тория и их соседей. «Убежденный в том, что исследование урана,

¹ Е. Кюри в биографии своей матери пишет, что первые навыки химических исследований были получены М. Склодовской в лаборатории Ю. Богуского в «Музее промышленности и сельского хозяйства» в Варшаве. В письме Богуский писал: «Сестра моя г-жа Кюри-Склодовская (Curie — Skłodowska) открыла два элемента: радий и полоний. Первый несомненный; я получил уже рисунок его спектра, но второй (полоний) труднее изолировать. Аналитически он близок к висмуту. Может быть, он окажется экасурьмой. Радий похож на барий в аналитическом смысле, а все его соединения испускают огромное количество вторичных лучей X. Если бы радий оказался в той же группе, что и барий, то, может быть, он составил бы первый элемент в соответствующем ряду».

начиная с его природных источников, поведет еще ко многим новым открытиям, я смело рекомендую тем, кто ищет предметов для новых исследований, особо тщательно заняться урановыми соединениями», — писал он в 1906 г.

В 1902 г. Менделеев был в научной командировке во Франции. В его записной книжке имеется следующая запись: «16/29 апреля. Вторник. В 3 ч. у Беккереля (Jardin de Plantes) с M^r et M^{me} Curie. Все, что можно, радиоактивное видел. Radium-223. Очень характерно, важно, но не ясно. Отчего содействует разряду? ZnS светит от раствора. Заряжение проходит». И далее записывает итоги своих размышлений: «Мы ясно различаем: 1) вещество и его формы, 2) силы и их формы, 3) дух и его формы. Первое нельзя без второго и, думаю, третье без 1 и 2, но надо сознать, есть ли дух в материи и силах? Радиоактивные вещества, спиритизм? Что такое индивидуализация, ассоциация, вечность общая или индивидуальная???».

Вот какие мысли занимают Менделеева. Он чувствует, что вновь обнаруженное явление — особое, затрагивающее исключительно глубокие, философские основы наук. Изучение его должно привести к выяснению как



Д. И. Менделеев в своем рабочем кабинете в Главной палате мер и весов (1902 г.)

природы света, электричества и мирового эфира, так и причины периодичности. Он писал, в частности: «...Мне лично как участнику в открытии закона периодичности химических элементов было бы весьма интересно присутствовать при установке данных для доказательства превращения элементов друг в друга, потому что я тогда мог бы надеяться на то, что причина периодической законности будет открыта и понята».

В библиотеке Д. И. Менделеева имеется большое число работ, появившихся в те годы и посвященных исследованию радиоактивности; сохранилась и рукопись раздела «О радиоактивных веществах», подготовленная для седьмого издания «Основ химии». Судя по материалам, Менделеев в 1902 г. еще не определил своего отношения к этим исследованиям. У него возникали некоторые сомнения, которыми он делился с читателями: «... Как чтение исследований и описаний, касающихся до них (вновь открытых явлений. — А. М.), так и все то, что мне было показано (весной 1902 г.) в этом отношении в лаборатории г. Беккереля им самим (он и открыл этот класс явлений) и первыми исследователями радиоактивных веществ г-жою и г-ном Кюри, производило на меня впечатление особых состояний, свойственных лишь преимущественно (но не исключительно, как магнетизм свойственен преимущественно, но не исключительно железу и кобальту) урановым и ториевым соединениям».

Ту же мысль Менделеев высказывает в письме от 10 мая 1904 г. к одному из «укрепителей периодического закона» — немецкому ученому К. Винклеру:

«Высокоуважаемый собрат!

С большим удовольствием прочел присланную Вами статью о радии и с основной мыслью её вполне соглашаюсь, хотя химическую элементарную самостоятельность радия не могу не признавать, пока не найдется фактического опровержения относительно справедливости наблюдений г-жи Кюри, показывающих большой атомный вес радия, и особенно потому, что для радия дается свой самостоятельный спектр. Что же касается до той Вашей мысли, что радиоактивность есть следствие некоторых физико-химических отношений вроде магнетизма, а не определяется одною химическою природою радия, то и справедливость ее вполне разделяю, пока не явится что-либо более убедительное, чем современные опыты.



Д. И. Менделеев среди ученых — участников юбилейного заседания Берлинской академии наук

Если не ошибаюсь, я Вам послал с год тому назад от- тиск моей статьи на русском языке об химической природе эфира, где я до некоторой степени высказываю ту же мысль, но без таких детальных соображений, какими пол- на Ваша статья. Теперь я очень занят другими делами, но к концу года предполагаю писать по поводу современ- ных представлений об сложности химических элементов и об электронах и тогда пришлю Вам оттиск...

В Сант-Луиз-Чикаго и Нью-Йорк, куда меня пригласи- ли, ехать я отказался, хотя там именно и думал изло- жить свое мнение о полуспиритическом состоянии, в ко- торое ныне хотят вовлечь нашу науку. Нам надобно ее отстаивать, покуда еще можем действовать».

Из этого письма видно, что и в 1904 г. Менделеев высказывает мнение, что вновь обнаруженное явление связано не только с радиоактивными, прежде всего вновь найденными элементами, но и свойственно, возможно, в определенных условиях всем элементам.

Кроме того, Менделеев снова высказывает суждение («пока не явится что-либо более убедительное»), не яв- ляется ли радиоактивность (как и магнетизм) разновид- ностью одного из уже известных химико-механических явлений. К подобной мысли приводили, в первую очередь, необъясненные тогда образование новых элементов при радиоактивных процессах (элементов, не находящихся мес- та в системе!) и изменение массы и энергии (теория Резерфорда и Содди была сформулирована в 1903 г., но окончательно доказана значительно позднее).

В такой обстановке многие химики (Менделеев, Винк- лер, Рамзай), уверенные в справедливости периодическо- го закона и системы химических элементов, проявили большую осторожность, чем некоторые их коллеги, без достаточных к тому оснований подвергавшие нападкам систему химических элементов, предложенную Менде- леевым.

Нельзя забывать, что в эти годы в науке зарождалось новое понимание всей картины мира: вместо ме- ханического взгляда на мир зарождался новый, связан- ный с более глубоким пониманием внутренней природы атома.

Как же относился Д. И. Менделеев в этот период к во- просу о взаимном превращении элементов? Прежде всего он отмечает недостаточное опытное подтверждение факта взаимопревращаемости элементов. В 1902 г. он писал, что

это явление «ни разу еще не доказано с достаточной убедительностью» и что одна из причин этого заключена в «великой редкости исходных материалов».

Действительно, «запасы» радиоактивных элементов, которыми располагали исследователи, исчислялись миллиграммами, так как выделение их было связано с огромными трудностями. Сколько тонн руды пришлось переработать М. Кюри, чтобы получить несколько миллиграммов радия!

Кроме того (и это самое важное), Менделеев считал, что взаимопревращаемость элементов подрывает проверенные основы системы научных понятий: такие, как периодический закон и система химических элементов. Поэтому он требует от авторов гипотез строгого экспериментального подтверждения выдвигаемых положений.

Остановимся на некоторых из этих положений. Если ученые принимали факт взаимопревращаемости элементов при радиоактивных процессах (например, факт получения радона из радия), то вставал новый вопрос: как совместить это с выделением эманации из других исходных веществ. Ведь все эманации при разной массе имели свойства, присущие радону. Ответа на этот вопрос не было. Ведь явление изотопии было объяснено значительно позже, после смерти Менделеева.

Другое затруднение возникло при объяснении механизма радиоактивного распада. Считая атомы неделимыми при химических процессах, Менделеев никак не мог согласиться с выделением или испусканием из них каких-либо заряженных частиц (электронов, альфа-частиц). По его мнению, это было принципиально невозможно. Для него было неясно, откуда берется энергия, чтобы вырвать из нейтральных атомов заряженные частицы.

Интересно отметить, что по аналогичным соображениям он еще раньше критиковал теорию электролитической диссоциации Аррениуса. Ее признание он также ставил в зависимость от двух обстоятельств: невозможности объяснить традиционными представлениями, полученными при изучении растворов, и отыскания причин, приводящих к «электролитическому разрушению» прочных кристаллов типа поваренной соли и т. п. Цитируемый далее отрывок из письма казанскому химику А. Я. Богородскому весьма похож по содержанию на письмо к Винклеру, также написанное в трудную минуту жизни: «Ваши „Материалы по электрохимии...“ стали мне известны частич-

но по Уч. запискам Каз. унив., а теперь, когда Вы прислали мне Вашу книгу полностью, читаю ее с большим и большим удовольствием. Смею сказать, что Вы на пути отличном и, если на нем укрепитесь, многое подвинете. Говорю так вовсе не потому, что мы, по всей видимости, принадлежим к одной школе, но потому особенно, что Вы принялись за дело осторожно и с большой для нашего времени эрудицией.

Мне на старости лет очень приятно видеть, что в выступивших русских химиках не погасли искры своеобразной пытливости, исходящей от очень старых заветов и той неспешности, которая ручается за успех при должной настойчивости. Осторожненько, но твердо дерзайте, не по модному шаблону, а по старому, научному — вот что хочется Вам сказать от души. Простите, что советую, но не могу удержаться, потому что не часто теперь приходится читать такое, что обещает впереди много, полно внутреннего предвидения и чуждо кичливости. Дай Вам Бог всякого успеха. И он придет, если современное научное суеверие не соблазнит Вас. Спасибо от старика и Ф. М. Флавицкому, что подготовил такого, каков Вы, многообещающего русского химика»¹.

Главное, что занимает Менделеева, — доказательство своеобразия, индивидуальности нового явления, его несводимости к ранее известным. Природе не свойственна резкость — эта мысль пронизывает те сочинения Менделеева, где разбираются подобные вопросы. На полях седьмого издания «Основ химии» Менделеев записал: «Всякие электрохимические представления требуют резких различий: + и —, даже противоположений, не союза, а химические отношения — все плавность перехода: от кислоты к основанию, от соединения к разложению (диссоциации) и т. п.». С таких же позиций Менделеев хотел оценить и внутриатомные (ядерные) превращения. В этом было известное противоречие во взглядах Д. И. Менделеева. С одной стороны, он еще до открытия радиоактивности методологически правильно предвидел качественное отличие реакции взаимопревращения элементов и химических реакций и теперь правильно указывал на необходимость обнаружить общую причину различных проявлений радиоактивного распада. Но, с

¹ Воздвиженский Г. С. Страницы из истории Казанской химической школы. Казань, Изд. КХТИ, 1961, с. 14—15.

другой стороны, Менделеев ищет аргументы, направленные не на подтверждение, а скорее на опровержение полученных результатов. Так, например, когда он критиковал теорию электролитической диссоциации как противоречащую установившемуся взгляду на химические явления («химические явления — все плавность перехода»), его можно было понять. Но теперь его не могли понять даже те, кто считал себя сторонником его взглядов на периодичность: был открыт электрон, доказана справедливость и общность ряда фактов в области радиоактивности. Они обещали раскрыть суть явления, происходящего на внутриатомном уровне, ранее не поддававшегося экспериментальному изучению!

Несомненно, также и то, что Менделеев не мог смириться с мыслью об отсутствии закономерности в порядке радиоактивных превращений. Он сам считал, что из сложного может образоваться простое, например, по схеме золото → серебро, мышьяк → фосфор.

Первые открытия показали, что процесс взаимного превращения элементов приводит к образованию элемента, не всегда являющегося аналогом первоначального: радий → радон → полоний, радий → актиний. При этом, помимо атомов новых элементов, выделялись и заряженные частицы.

В 1896 г. Менделеев раскритиковал нашу шумевшую тогда работу американского ученого С. Эмменса о получении золота из серебра¹. В своей статье по этому поводу он подчеркивал, что Эмменс, как и другие исследователи, полагает, будто различие веществ при сходстве первичной материи зависит исключительно от различия в количестве энергии, «соединенной» (по выражению Эмменса) или содержащейся в веществе. «Поэтому для него (Эмменса. — А. М.) нет ни элементов, ни простых тел, а переход серебра в золото ничем существенно не разнится от превращения графита в алмаз и обратно», — писал Д. И. Менделеев. Больше всего поразила Менделеева та поспешность, с которой был основан синдикат по производству благородных металлов «Argentaurum».

В этой статье Менделеев высказывает верные суждения о сложности элементов: получение золота из серебра маловероятно, пока не будут найдены обратные перехо-

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 439—450.

ды, потому что золото сложнее серебра. Такой вывод Менделеев делает на основе сравнения атомных весов элементов (золото = 197, серебро = 108) и удельных весов простых веществ (соответственно 19,3 и 10,5).

Несколько ранее, в связи с другими работами, появившимися тогда же, Менделеев проводил аналогичный пример: не мышьяк из фосфора, но наоборот¹.

Вопрос об энергии радиоактивных процессов был еще не выяснен. А между тем он был принципиально важен для оценки нового явления, качественно отличающегося от ранее известных в природе процессов разложения (распада).

В результате раздумий Менделеев пришел к следующему убеждению: объяснение радиоактивного распада надо искать в другой области знаний, а именно в той, о которой он давно думал в связи с необходимостью объяснить периодический закон. Такой областью знаний должна была стать, по его мнению, наука о природе тяготения. Это явление и понятие массы ждали своего истолкования. «Объяснить и выразить периодический закон — значит объяснить и выразить причину закона кратных отношений, различия элементов и изменения их атомности и в то же время понять, что такое масса и тяготение», — писал он.

Однако прежде чем подойти к решению проблемы тяготения предстояло выявить такие новые задачи, которые дали бы возможность сформулировать саму проблему как физическую. Разбирая работу Н. С. Арнольдова «Попытка объяснить тяготение», он писал: «... Желал бы ошибиться, но думаю, что дела тяготения не по силам современной мысли, запутавшейся в ионах и электронах. Решения жду не тут, но едва ли доживу»².

Анализируя взгляды Менделеева по рассматриваемым здесь вопросам, необходимо учитывать, что Менделеев не вел сам экспериментальной работы в этой области физики и химии. Более того, он был знаком далеко не со всей литературой, посвященной исследованию в области радиоактивности. Приходится учитывать и то, что в эти годы появилось большое число спекулятивных и умозрительных сочинений, многие из которых попадали к Мен-

¹ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 586.

² Эта рецензия обнаружена нами в Государственном областном архиве Свердловской области (ф. 137, дело Н. С. Арнольдова).

делеу, уже хотя бы по той причине, что он сам опубликовал натурфилософскую работу «Попытка химического понимания мирового эфира» (1902 г.).

Заслуживает внимания тот факт, что в лаборатории Менделеева была предпринята попытка изучить природу радиоактивности: в 1903—1904 гг. лаборант Главной палаты мер и весов М. В. Иванов по заданию Менделеева проводил наблюдения над разрядной способностью радия. Основной целью опытов М. В. Иванова было выяснить влияние внешних условий на процесс радиоактивного распада. В отчете, представленном Менделееву, он писал:

«Разрядная радиоактивность радия измерялась в следующих условиях: 1) радий находился в трубке под обыкновенным давлением; 2) радий находился в пустоте; 3) радий находился в пустоте и нагревался до 100°C ; 4) радий нагревался под обыкновенным давлением до 100°C без высушивания; 5) радий подвергался сильному высушиванию и нагреванию до 100°C .

Давление в трубке с радием после выкачивания не превосходило $0,0001 \text{ мм}$ »¹.

Столь краткое описание проделанной работы не позволяет всесторонне оценить ее, однако на основании проведенных в ней данных можно было прийти к выводу, что ни температура, ни давление не влияют на скорость радиоактивного распада.

По-видимому, программа исследований радиоактивности была намечена Менделеевым после посещения им лаборатории Беккереля в Париже весной 1902 г.

В том же году Менделеев решил приобрести некоторое количество радия. Из сохранившейся переписки можно заключить, что препараты бромистого радия были получены от профессора Ф. Гизеля. В черновике письма Менделеева, адресованного Гизелю 20 ноября 1902 г., говорится: «Проблема так интересна, что мне бы желательно было сделать несколько наблюдений с препаратами, заведомо гарантированными».

В ответном письме Гизель писал: «Беккерелевское излучение препарата соответствует содержащемуся в нем количеству радия; оно, следовательно, имеет в данном

¹ См.: Вдовенко В. М., Добротин Р. Б. Исследования Менделеева по радиоактивности. — «Вопросы истории естествознания и техники», 1957, вып. 5.

случае максимальное значение. Точной меры не существует, можно, однако, воспользоваться, например, меняющейся электропроводностью воздуха, или действием на фотопластинку, или, наконец, фосфоресценцией платино-синеродистого бария. Миллиграмм чистого бромистого радия имеет цену восемь марок; 0,05 г будет совершенно достаточно для исследования, с 0,05 г уже можно ставить очень хорошие физические исследования».

Главная палата мер и весов была одним из первых научных учреждений, где и в дальнейшем систематически проводились исследования радиоактивности, начатые М. В. Ивановым и продолженные В. А. Бородовским, которого пригласил Н. Г. Егоров в 1912 г. Здесь же позже работали Л. С. Коловрат-Червинский и Л. Н. Богоявленский. Они были пионерами исследований в области радиоактивности в нашей стране.

Работа Д. И. Менделеева «Попытка химического понимания мирового эфира»

Как же объяснял Менделеев достоверные факты, полученные его современниками? Какие идеи противопоставил он тем, с которыми не соглашался?

В предисловии к седьмому изданию «Основ химии» Менделеев писал: «Будучи почти столетия хотя малым, но все же деятельным участником в разработке химии, я желал, чтобы в моей книге остались следы того, как убежденный последователь Жерара глядит на основные задачи учения о химических элементах в начале XX века. В виде примера укажу на то, что чем более мне приходилось думать о природе химических элементов, тем сильнее я отклонялся от классического понятия о первичной материи, так и от надежды достичь желаемого изучением электрических и световых явлений и каждый раз настоятельнее и яснее сознавал, что ранее того или сперва должно получить более реальное, чем ныне, представление о „массе“ и об „эфире“».

В 1902 г. Менделеев опубликовал работу «Попытка химического понимания мирового эфира». Она была написана по предложению редактора журнала «Вестник и библиотека самообразования» П. И. Броунова и имела в значительной степени популяризаторский характер. Опубликованию этой работы, по замыслу редактора, должны были предшествовать небольшие очерки об ос-

новых химических законах и явлениях. По-видимому, по предложению Менделеева П. И. Броунов обратился с соответствующей просьбой к некоторым химикам и в том числе к М. Кюри.

Основные идеи, содержащиеся в работе «Попытка химического понимания мирового эфира», Д. И. Менделеев считал еще далеко не зрелыми, высказанными только потому, что уже не надеялся вернуться к этому предмету; позже он писал в своих «Автобиографических записках», что его работа об эфире переведена на многие языки (и даже на эсперанто), тогда как он ее считает «неважной». Эта незавершенность высказанных положений Менделеева должна быть учтена при оценке точки зрения ученого.

О желании вернуться к рассмотрению вопросов, связанных с природой радиоактивности, Менделеев упоминал в приведенном ранее письме к Винклеру; кроме того, «на тему о радиоактивности» Менделеев предполагал написать статью к десятилетию журнала «Научное обозрение» (по просьбе его редактора М. М. Филиппова). Однако ни одно из этих намерений не было осуществлено¹. По-видимому, собственная точка зрения на природу радиоактивности не удовлетворяла Менделеева.

К чему же сводятся основные идеи Менделеева, содержащиеся в его статье об эфире?

В находящейся в библиотеке Менделеева энциклопедии Ларусса дано такое определение эфира: «Жидкость невесомая, упругая, наполняющая пространство, проникающая во все тела и признаваемая физиками за причину света, тепла, электричества и проч.». Изложение своих взглядов Д. И. Менделеев и начинает с критики положения о невесомости эфира, утверждая, что воздух тоже нельзя было взвесить, пока не были изобретены воздушные насосы. Эфир — вещество («жидкость»), и, как всякое вещество, он должен иметь вес.

В его записной книжке содержатся отметки о беседе на эту тему с лордом Кельвином в Лондоне. В одной из

¹ В архиве Д. И. Менделеева нами было обнаружено также письмо редактора созданного в 1900 г. журнала «Kirchhof's Technische Blätter» с просьбой высказаться по новым научным проблемам. По отметке на этом письме видно, что Менделеев избрал тему радиоактивности. К сожалению, ни судьба этого письма, ни судьба первых номеров журнала нам неизвестны.

своих работ лорд Кельвин на основе сложнейших расчетов приходит к выводу, что 1 куб. м эфира должен весить примерно 0,0000000000000001 г, а наиболее легкий газ — водород — весит при нормальных условиях почти 90 г. Каково же давление и температура эфира, если он имеет такой ничтожный вес? Как сильно его разрежение?

Ответить на эти вопросы трудно: плотность эфира в межпланетном пространстве измерить нельзя. Неясно также, в каком состоянии находятся вещества при очень малых давлениях.

Менделеев писал об этом: «Уже с 70-х годов у меня назойливо засел вопрос, что же такое эфир в химическом смысле? Он тесно связан с периодической системой элементов, ею и возбудился во мне...» Проводимые в то время исследования упругости или сжимаемости газов под малыми давлениями имели целью проследить изменения, происходящие в газах. «Что такое световой эфир? — писал тогда Менделеев. — На этом может быть только два ответа: или это есть самостоятельное упругое вещество, или же это есть сильно разреженный газ атмосфер небесных тел. В этом последнем случае должны допустить отсутствие границ атмосфер и возрастание плотности эфира по мере приближения к планетам и солнцам. Та и другая гипотеза имеют много аргументов за и против. Спектральный анализ заставляет, с одной стороны, признать тождество в материи всех миров, а с другой — различие атмосфер, а потому не решает вопроса по существу. Но он скорее говорит за первую гипотезу потому, что показывает различие состава нашей земной атмосферы от атмосфер многих светил...».

На основании работ, проведенных в 70-е годы, можно было сделать следующий вывод: у всех газов проявляется «стремление» к достижению некоторого предела при расширении. Но никаких данных об эфире как сильно разреженном газе атмосферы нельзя было получить, так как имевшиеся манометры не позволяли измерять давление меньше десятых долей миллиметра.

В начале XX века в таком исследовании уже не было необходимости. Учение о химических элементах привело Менделеева к химическому пониманию эфира: «Химическое мирозерцание можно выразить, образно уподобляя атомы химиков небесным телам: звездам, Солнцу, планетам, спутникам, кометам и т. п. ... Это для современной химии не простая игра слов или не одно уподобление, а

сама реальность, руководящая всеми исследованиями, всякими анализами и синтезами химии. У нее свой микрокосмос в невидимых областях..., она все время оперирует с невидимыми своими отдельностями, вовсе не думая считать их механически неделимыми».

«Если мы хотим правильно понять, что из себя представляет эфир, — продолжает Менделеев, — то нужно полностью отказаться от представления о нем, как о «первичной материи в несложившемся виде», т. е. составного начала, из которого сложились все химические атомы». И далее: «Нельзя видеть в эфире и остатки или отбросы после процесса образования элементов, который якобы совершился однажды и уже закончился навсегда». «Невозможно сколько-нибудь реальное понимание эфира как первичного вещества, потому что у вещества первейшими принадлежностями должно считать массу, или вес, и химические отношения», — приходит к выводу Менделеев.

Почему же необходимо ввести понятие «химизм» эфира? «Потому, — заявляет Менделеев, — что предположением о массе можно было бы ограничиться, если бы речь шла об одном том эфире, который заполняет пространство между мировыми телами, но, когда мы „спускаемся на землю“, тогда „бескровный“ эфир теряет всякую реальность». И в данном случае он использует тезис об индивидуальности элементов и внешних условиях, которые управляют химическими отношениями.

В решении вопроса о химическом поведении эфира важную роль Менделеев отвел инертным газам. Вот основной вывод, сделанный им: «Мировой эфир можно представить, подобно гелию и аргону, газом, не способным к химическим соединениям».

Это был первый этап в решении вопроса об эфире. В результате Менделеев делает вывод: «Когда мы признаем эфир газом — это значит прежде всего, что мы стремимся отнести понятие о нем к обычным реальным понятиям о трех состояниях веществ: газообразном, жидком и твердом. Тут не надо признавать, как то делает Крукс, особого четвертого состояния, ускользающего от реального понимания природы вещей. Таинственная, почти спиритическая подкладка с эфира при этом допущении скидывается».

Второй этап — обоснование неспособности эфира к химическим соединениям. В основе этого положения лежит

представление об эфире, как о простом теле, лишенном химической активности в еще большей степени, чем инертные газы. (Проникающую способность эфира можно сравнить со способностью инертных газов растворяться в какой-то степени в воде и других жидкостях.)

Итак, эфир можно считать элементом более легким, чем водород. Это «реальное» представление должно — по мнению Менделеева — заменить такие метафизические или метахимические представления, как например, дробление атомов «на более мелкие электроны». Тогда явления, в которых признается «дробление» атомов, могут быть объяснены «как выделение атомов эфира, всюду проникающего».

Напомним, что основными причинами, побудившими Менделеева искать решение вопроса о мировом эфире, было отрицательное отношение к гипотезам об образовании всех атомов из одного первичного вещества и отрицание способности одних элементов превращаться в другие при радиоактивных процессах. И то, и другое не соответствовало его представлениям о природе химических элементов и системе элементов в свете учения о периодичности.

Менделеев стремился объяснить явление радиоактивности на основе реальных фактов (агрегатные состояния вещества) и новых научных данных (инертные газы). При этом он сознавал, что по существу не решает вопроса о природе радиоактивности. «Когда я прилагал периодический закон к аналогам бора, алюминия и кремния, я был на 33 года моложе, во мне жила полная уверенность, что рано или поздно предвидимое должно оправдаться, потому что мне там все было ясно видно. Оправдание пришло скорее, чем я мог надеяться. Теперь же у меня нет ни прежней ясности, ни бывшей уверенности. Тогда я не рисковал, теперь рискую».

В работе «Попытка химического понимания мирового эфира» Менделеев высказал предположение, что эфир имеет несколько составных частей подобно тому, как земная атмосфера представляет собой смесь нескольких газов. До тех пор, пока это не было доказано экспериментально, Менделеев предлагает принять во внимание два газа, входящих в мировой эфир, который он называет X и Y.

По его мнению, вероятность их существования вытекает непосредственно из строения периодической систе-

мы. Элементы X и Y должны располагаться до водорода в нулевой группе:

| | | | | | | | | |
|---|----|----|----|---|---|---|---|---|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 0 | X | — | — | — | — | — | — | — |
| 1 | Y | H | — | — | — | — | — | — |
| 2 | He | Li | Be | B | C | N | O | F |

«Помещение элементов X и Y в группе нулевой, — подчеркивает Менделеев, — заставляет думать, что элементы, отвечающие указанным местам системы, будут в высокой мере лишены способности к химическому реагированию».

Рассчитывая атомные веса этих гипотетических элементов, он прежде всего устанавливает отношение атомных весов элемент-аналогов малых периодов:

| | |
|----------|--------------|
| Группа 7 | C:F = 1,86 |
| 6 | S:O = 2,00 |
| 5 | P:N = 2,21 |
| 4 | Si:C = 2,37 |
| 3 | Al:B = 2,45 |
| 2 | Mg:Be = 2,67 |
| 1 | Na:Li = 3,28 |
| 0 | Ne:He = 4,98 |

и замечает, что оно увеличивается, причем особенно в направлении к первой и нулевой группам. Таким образом, можно предполагать, что отношение He:Y будет значительно больше отношения Li:H (6,97). Оно будет приблизительно равно 10. Следовательно, атомный вес элемента Y будет не более 0,4. Как заметил Менделеев, таким элементом мог бы оказаться «короний», спектр которого «представляет простоту, подобную простоте гелия»¹.

Оценить атомный вес элемента X значительно труднее. Напомним, что его атомы считались способными преодолевать солнечное притяжение, свободно заполнять про-

¹ В архиве Д. И. Менделеева сохранилась запись о коронии, сделанная А. А. Ивановым, известным астрономом того времени, работавшим в Главной палате мер и весов.

странство и «проникать любые тела». Для предварительной оценки атомного веса элемента X Менделеев вначале использует отношения атомных весов: $Xe : Kг = 1,56$, $Kг : Ag = 2,15$, $Ag : He = 9,50$. Если найти математическую зависимость между ними, то отношение атомных весов He и X оказывается равным 23,6, откуда атомный вес X составляет 0,17. Однако свойства, которыми он должен обладать, вряд ли могли быть у атомов с таким сравнительно большим атомным весом. Менделеев писал: «Чтобы наш газ мог быть всюду в мире распространенным, он должен иметь столь малую плотность в отношении водорода..., чтобы его собственное поступательное частное движение позволяло ему вырываться из сферы притяжения не только Земли, не только Солнца, но и всяких солнц, т. е. звезд, иначе этот газ скопился бы около наибольших масс и не мог бы наполнить всего пространства».

Зная скорость движения газов, определяемую кинетической теорией газов, и температуру небесного пространства, Менделеев считал возможным дать более точную оценку атомного веса. Расчеты привели к следующему результату: частицы и атомы легчайшего элемента X, который может «свободно двигаться всюду», имеют вес, близкий к 0,000001 веса водородного атома, и движутся со средней скоростью, близкой к 2250 км/сек.

Элемент X Менделеев предлагал назвать ньютонием. Через 20—30 лет, после открытия нейтрона, менделеевский элемент X стали отождествлять с электроном, Y — с нейтроном. Однако с признанием электрона в качестве элемента X трудно согласиться, так как электрон был известен еще при жизни Менделеева, не допускавшего подобного сравнения. Несомненно одно: хотя Менделеев и ошибался, считая X и Y элементами (предвидеть этот факт было нельзя в тот период), тем не менее некоторые его положения оказались правильными. Это можно сказать о его предвидении самого факта существования материальных частиц, более легких, чем водород, и о признании их особой роли в объяснении строения атомов наиболее тяжелых элементов. Кроме того, Менделеев правильно предположил, что эти материальные образования не единственные, могут сильно отличаться по массе (10^{-6} и 0,4), и отметил сложность этих, казалось бы, простых «элементов».

Не будет преувеличением сказать, что Менделеев предвидел характер перехода от водорода — первого эле-

мента периодической системы — к качественно новым частицам, или, как мы теперь знаем, к элементарным частицам. Вспомним его замечание об особенностях элементов X и Y: они лишены способности к химическому реагированию.

В истории науки постановка Менделеевым вопроса о химическом понимании мирового эфира обсуждалась неоднократно. Ясно, что Менделеев хотел поставить изучение не поддающихся объяснению явлений на почву наиболее развитого в то время учения о химических элементах. Он надеялся одной причиной объяснить суть явлений, разных по своей природе.

Позиция Д. И. Менделеева в период кризиса философских основ естествознания

Новые открытия в области физики затронули основы естествознания: «испытанию» подверглись периодический закон и прежние представления об элементе, пересматривались устоявшиеся взгляды на материю и движение. Одни ученые пытались отрицать факты в угоду старым теориям, другие были готовы отбросить старые представления и разработать совершенно новые, третьи (и среди них был Менделеев) хотели совместить новые факты со старыми теориями и попытаться по-новому все осмыслить.

Выше были приведены высказывания Менделеева, отражающие его опасения в связи с наметившимся у некоторых ученых отходом от материалистических позиций.

Именно в этот период идеалист Э. Мах в книге «Познание и заблуждение» писал: «Стоит вспомнить световые частицы Ньютона, атомы Демокрита и Дальтона... наконец, современные ионы и электроны... Эти рискованные современные представления составляют почтенный шабаш ведьм».

Может показаться, что нечто похожее мы уже читали у Менделеева. (Иногда так и представляют себе его взгляды.) Однако Менделеева никак нельзя обвинить в махизме. Нельзя же всерьез усматривать сходство в критике «ионов» и «электронов». Позиции-то разные!

Менделеев ищет другое решение вопроса. Он резко обрушивается на «энергетизм», выросший на почве отрицания реальности атомов и молекул. Ведь эти неверные представления стали появляться в результате неверного

истолкования открытий, сделанных в области радиоактивности и взаимопревращаемости элементов.

В 1898 г. Д. И. Менделеев записал в каталоге своей библиотеки: «Понятие непревращаемости элементов — чрезвычайно важная основа целому мировоззрению. Если его доказать, стало бы возмозжнее опровергать строго спиритов, говорящих, что сила переходит в материю и обратно. Стало бы яснее необходимое отсутствие полной свободы, природа ограниченности, справедливость «перегородок», получилась стройность из хаоса, возможности постижения неизменяющегося и вечного».

Известный немецкий ученый В. Оствальд не только отверг реальность материи и заменил ее понятием «энергия», выводя из последней все свойства материи, но совершенно отрицал правомерность использования понятий «атом» и «молекула». Подобные попытки не нашли у Менделеева никакой поддержки. В его архиве хранятся документы (письма русских ученых П. И. Броунова и Я. И. Михайленко), свидетельствующие о том, что ученый точка зрения Менделеева была известна. Так, зная, что он неодобрительно отзывался о сочинении Оствальда «Философия природы», метеоролог П. И. Броунов (редактор журнала «Вестник и библиотека самообразования») обратился к нему с просьбой дать рецензию на новую работу Оствальда¹, а Я. И. Михайленко просил критически рассмотреть его собственную работу, в которой поставил под сомнение целесообразность применения атомно-молекулярной теории в химии.

В «Основах химии» Д. И. Менделеев писал: «Оба современных противника атомизма (энергетики и электронники, по выражению Д. И. Менделеева. — А. М.) ни в чем не представляют преимущества для их признания»².

Таким образом, справедливо критикуя энергетиков, Менделеев обрушился и на электроников. Его точка зрения достаточно отчетливо выражена в главе «Мировоз-

¹ П. И. Броунов в письме от 23 января 1903 г. писал: «...Критика ее будет сделана проф. А. И. Введенским в одном из следующих номеров журнала. Если бы Вы вздумали сказать по поводу этой же книги несколько слов о Вашей точке зрения, то Ваша заметка была бы нами принята с великой благодарностью. Я знаю, что Вы к ней с похвалою не отнесетесь, но это ничего не значит. Освещение вопроса с разных сторон — это именно то, что нам нужно...»

² Менделеев Д. И. Основы химии. Т. 1. Л.—М., Госхимиздат, 1947, с. 476.

зрение», предназначенной в качестве дополнения к «Заветным мыслям». Однако эта глава осталась неопубликованной по причине, которая становится ясной из следующей приписки Менделеева: «Решил не печатать... Не хватает спокойствия, без которого нашему брату-постепеновцу писать не следует».

В самом начале главы Менделеев пишет о необходимости выказаться именно в «настоящее время», так как оно занято «переоценкой» и «...стремлением найти... затерявшееся начало всех начал, исходя то из субъективной ... точки зрения, то из какого-то абстрактного единства, будь оно энергия вообще, или, в частности, электричество, или что-либо иное — только не древнее исходное начало, богом наименованное. От физики до метафизики теперь стараются сделать расстояние до того обоюдно ничтожно малым, что в физике, особенно после открытия радиоактивности, прямо переходят в метафизику, а в этой последней стремятся достичь ясности и объективности физики. Старые боги отвергнуты, ищут новых, но ни к чему сколько-нибудь допустимому и цельному не доходят, и скептицизм узаконяется, довольствуясь афоризмами и отрицая возможность цельной общей системы. Это очень печально отражается в философии, пошедшей за Шопенгауэром и Ницше, в естествознании, пытающемся «объяснить необъяснимое» по образцу Оствальда или хоть Циглера...»¹.

Понять состояние науки того периода помогает письмом швейцарского ученого Г. Циглера, приславшего Д. И. Менделееву свою работу:

«1 августа 1905 г.

Многоуважаемый господин!

Сим желал бы позволить себе покорнейше передать Вам маленькую работу «Об истинной причине яркого светового свечения радия», в которой я взял на себя смелость объяснить излучение радия на основе того взгляда, что материя и световой эфир являются тождественными понятиями. Насколько я знаю, Вы сами высказали подобный взгляд... Я совершенно самостоятельно пришел к необходимому предположению и разработал его сначала в маленькой опубликованной статье «Универсальная мировая формула и ее значение для истинного познания всех

¹ Менделеев Д. И. Собр. соч. Т. 24, с. 455—456.

вещей». Экземпляр этой маленькой статьи я позволил себе послать тогда же создателю нашей естественной системы элементов.

Однако вполне возможно, что Вы, как и очень многие другие профессора химии, сочли эту статью из-за несколько высокопарно звучащей цитаты за легкомысленный продукт фантаста и отложили в сторону ...».

Статья «Универсальная мировая формула и ее значение для истинного познания всех вещей» есть в библиотеке Д. И. Менделеева. Однако на ней действительно нет его пометок и листы в конце ее вовсе не разрезаны. Тем более интересно отметить, что последующая работа того же автора, посвященная радиоактивности, из-за важности темы была внимательно прочитана Менделеевым, о чем свидетельствуют замечания на полях. Возможно также, что Менделеев ответил на это письмо Циглеру.

Однако вернемся к главе «Мировоззрение». По мнению Менделеева, «реализация, какая бы там ни была, обобщения столь отвлеченного, как общее единое или единство, просто-напросто противоречит самому духу наук и ни к чему, кроме сомнений скептицизма, привести не может. Порок тут вовсе не в самой идее единства, а только в стремлении его реализовать в образы, формы и частные понятия»¹.

В эти годы Менделеев получил много писем от молодых русских ученых с просьбой высказать свое отношение к дискуссионным проблемам. Одним он отвечал прямо², другим — своими работами.

Получив статью Я. И. Михайленко об атомной гипотезе, опубликованную в Томске, Менделеев не стал отвечать на многочисленные вопросы ее автора, разбросан-

¹ Менделеев Д. И. Собр. соч. Т. 24, с. 457.

² В качестве примера можно привести письмо молодого химика Б. Пинеса, работавшего в Германии. 2 июня 1906 г. он писал из Гисена: «Занимаясь в здешнем университете практической и теоретической химией и физикой, я последнее время сильно интересовался электронной теорией и ее значением для этих родственных наук. К моему великому сожалению, Вы нигде, за исключением нескольких предложений в Вашей статье о мировом эфире, не выразили своего мнения об этой теории. В скором времени мне придется на одной из происходящих у нас «бесед по физике и химии» прочитать реферат на тему о значении электр. теории для химии и физики. Я буду считать себя счастливым, если Вы.. удостоите меня своим письмом и сообщите мне свое мнение». На этом письме есть пометка: «Ответил 26 авг. 1906 г.».

ные на полях статьи¹, а в «Основах химии», не называя фамилий, «не похвалил» тех, кто законом эквивалентов пытался заменить атомную теорию.

Свое отношение к электронной теории Менделеев выразил тоже в «Основах химии», обсуждая гипотезу Праута. В восьмом издании было сделано такое добавление: «В заключение считаю не излишним привести одно место из речи, читанной мной (1889) в Лондонском химическом обществе, где я касаюсь гипотезы о сложности простых тел, признаваемых в химии, именно по той причине, что многие старались ... применить периодический закон для оправдания этой мысли, взятой из той глубокой древности, когда находили удобным признавать много богов, но единую материю»².

И, по-видимому, прав был академик С. И. Вавилов, когда утверждал, что «на всем протяжении своей научной деятельности от «изоморфизма» до «попытки понимания мирового эфира» Менделеев оставался правоверным ньютоновцем-физиком, противопоставляя свои взгляды структуралистам, строившим конкретную химию. Совершенно обратное произошло в области, имеющей основное значение для физики, в вопросах о единстве вещества и сущности периодического закона. Если химиков Менделеев обвинял в метафизике, то у физиков его напугала, по его словам, тенденция к метатахимии».

Приведем в подтверждение справедливости этих слов С. И. Вавилова мысли, занесенные Д. И. Менделеевым 23 ноября 1898 г. «Понятие о непревращаемости элементов — чрезвычайно важная основа целому мировоззрению. Если его доказать — стало бы возможно опровергать строго спиритов, говорящих, что сила переходит в материю и обратно. Стало бы яснее необходимое отсутствие полной свободы, природа ограниченности, справедливость «перегородок», получилась стройность из хаоса,

¹ Я. И. Михайленко высказал такое положение: «Нет никакого сомнения, что атомная гипотеза бесплодна в химии и настало время атомную теорию заменить другой, более подходящей схемой», но сам сомневался в правильности подобного утверждения и спрашивал у Д. И. Менделеева по этому поводу: «Выбросить?».

Неизвестно, что ответил Д. И. Менделеев Михайленко, но просьбу последнего о рекомендации его работы для «Журн. РФХО», а также о помещении ссылки на нее в «Основах химии» Д. И. Менделеев не удовлетворил.

² Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 8-е. Спб., 1906, с. 787.

возможность постижения не изменяющегося и вечного. Задача химии тогда стала бы наивысшею для урегулирования жизни, для ее исторической крепости. Вопрос алхимиков попал бы в ряд «классического вздора». Это возможно не в наш век, а при начале веков следующих или долженствующих последовать за «новыми» веками, если их противопоставлять «древним» и «средним». То века «уверенной твердости», когда весь мир будет обойден одною наукою, одною истиною, одною промышленностью, одною верою, одним братством, одною дружбою с природой. До этого не один или два столетия, а не менее трех или четырех. В XXV веке это будет. Это моя вера. Это двигает, это крепит, для этого стоит работать, есть что ждать. Это свобода духовная, а не «права человека», это власть над духом и телом, единство, а не рознь, одно, а не три состояния. Тогда науке начнется настоящий простор, потому что она есть история в ее сущности».

Этими словами Менделеева хотелось бы завершить изложение его взглядов на сущность открытий и их значение для философии естествознания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Менделеев в течение длительного периода времени был одним из тех ученых материалистов, которые именно благодаря мировоззрению становятся, образно говоря, жрецами науки. Главная их сила в строгом следовании фактам и проверенным теориям, в строгом обосновании предлагаемых путей. Но слава приходит только к тем, кто делает революционное открытие, которое невозможно без смелого и выходящего за рамки установленных канонических шагов. В этом одна из особенностей науки, ее развития.

Такой революционный шаг был сделан Менделеевым в 1869 г., когда он открыл периодический закон, на основе которого исправил атомные веса некоторых элементов, предсказал ряд еще не открытых элементов и наконец, когда он выдвинул интересные положения о сложности атомов элементов, их взаимопревращаемости.

Именно открытие периодического закона позволило поднять на новую ступень исследование строения вещества. Изучение спектров, катодных и рентгеновских лучей, «аргоновых» и радиоактивных элементов — это последовательные звенья начавшегося проникновения в глубины атома. Однако при жизни Менделеева ни одно из направлений этих исследований не развивалось в рамках новой теории; наоборот, каждое из них скорее пыталось приспособиться к уже существующему механическому представлению о явлениях природы, хотя порой и подтверждало его неполноту.

Теперь мы можем сказать, что многие из указанных выше открытий подготовили почву для создания новой картины мира. Однако не будем забывать, что при этом

выдвигалось множество надуманных и фантастических идей, не составивших магистрального направления в науке. Теперь мы часто упоминаем имя английского ученого Крукса. Казалось бы, он предсказал и изотопию и «четвертое состояние». Но что он подразумевал под этими понятиями? Насколько они были близки к современным представлениям? Ведь они не вытекали из новой теории (ее не было) и не подтверждались опытами. Это было эмбриональное состояние современной науки. Переходный период ознаменовался открытием новых явлений и кризисом старых теорий.

В заслугу Менделееву можно поставить именно то, что он старался остаться на материалистических позициях. Именно поэтому он критиковал «энергетиков» во главе с Оствальдом и всех, кто отрицал атомную теорию.

История науки не делит ученых на правых и виноватых. Ошибки прошлого находят свое объяснение в последующем развитии науки.

29 сентября 1936 г. в Академии наук СССР было проведено Первое менделеевское чтение. И не случайно на Первом менделеевском чтении выступил Жолио-Кюри, прочитав доклад «Строение материи и искусственная радиоактивность». Выдающийся французский ученый говорил: «В течение последних лет повторные усилия физиков и химиков, направленные на штурм бесконечно малой частицы — атома, изменили в очень короткий срок наше представление о материи. Редко наука развивалась столь быстро и многие исследователи были этим временно смущены. Большинство из них сумело, однако, удачно реагировать на этот бурный поток фактов». И далее: «Вся глубокая индивидуальность атома кроется в его ядре».

Действительно, менделеевское понятие об индивидуальности перешло в новую область — область ядерной химии, и ученые, занимающиеся синтезом тяжелых элементов, вынуждены решать проблему химической индивидуальности, располагая всего лишь несколькими десятками или сотнями атомов нового элемента.

Периодический закон был открыт Д. И. Менделеевым в результате решения многих задач, которые возникали при решении проблемы классификации элементов (проблематичная ситуация). В результате этого открытия возникла новая система понятий — учение о периодичности.

В нем слились воедино как те понятия, которые были выработаны раньше на базе атомно-молекулярной теории, так и новые, связанные с центральным понятием о периодичности свойств и его выражением в виде системы.

Заслуга Менделеева состояла в том, что он максимально развил методологический аппарат, которым могла овладеть химия его времени. Не случайно такие философские категории, как абстрактное и конкретное, общее, особенное и отдельное, абсолютное и относительное, формальное и содержательное, историческое и логическое, синтез и анализ, гипотеза и теория, правило и закон, идея развития, законы сохранения и изменения и многие другие либо прямо обсуждаются им при изложении основ химии, либо упоминаются вскользь или подразумеваются и легко распознаются нами при рассмотрении трудов Д. И. Менделеева.

Важно отметить также, что Д. И. Менделеев ясно видел особенности поведения трех основных видов объектов, которые рассматривает химия: атом, молекула, кристалл (и макромолекула). Для каждой из этих химических форм организации вещества он считал необходимым рассматривать специфику зависимости свойств от состава и строения, искал такие зависимости или сопоставлял найденные другими.

В ходе анализа состояния химических знаний, проделанного Менделеевым в 1869—1906 гг., наметилась следующая классификация химических понятий:

1) понятия, основанные на важнейших законах сохранения (закон сохранения химических элементов, массы реагирующих веществ), а также изменения (законы термодинамики и кинетики), т. е. общенаучные или используемые физикой;

2) понятия, появившиеся из моделей, построенных на установлении отношений между свойствами атомов, молекул или фрагментов соединений (об атомном объеме, изоморфизме и т. п.);

3) понятия граничные, относящиеся не к одной, а к двум различным формам организации вещества, каждая из которых изучается разными науками. К таким понятиям относится понятие «атом». Для химии атом — последняя ступень дробления вещества химическими методами (конечный результат химического анализа), для физика, работающего в области микромира, атом — конечный продукт «физического синтеза» его в определен-

ных условиях из элементарных (и фундаментальных) частиц.

Д. И. Менделеев никогда не отказывался от обсуждения этих «острых» вопросов¹. Он только спрашивал, желая уточнить позиции: «Как все это относится к главной теме химии о превращениях веществ?» (из письма Б. Н. Чичерину), понимая, что решение проблемы сложности атома и взаимопревращаемости элементов не относится к числу химических задач.

Особенности формирования системы понятий учения о периодичности определяются тем, что в XIX веке не были раскрыты состав и строение атомов, а также физические аспекты взаимосвязи свойств с составом и строением молекул и кристаллов. Не случайно применительно к молекулярной форме организации вещества соответствующая теория — бутлеровская — называлась химической. Неудивительно также, что здесь широкий простор открывался «мысленным экспериментам», моделям (наподобие «вихревой гипотезы» Томсона и Гельмгольца или «мирового эфира» Кельвина и Менделеева).

Если на завершение строительства здания Химической Теории ушло немало десятков лет, то Физическая Теория строения материи создавалась уже быстрее. Ее успехи дали толчок к завершению строительства первого здания. Однако тот, кто стоял у его фундамента, уже не мог увидеть конечных результатов, иначе он бы пересмотрел свои взгляды на «ионы» и «электроны». Но можно ли теперь сказать, что он был совершенно не прав?

По нашему мнению, и в этом случае Менделеев проявил необычайную гибкость ума: он был одним из немногих химиков того времени, кто избежал вульгарного рассмотрения состава атомов (сначала из «протила», потом из «электронов»), а затем и строения (отвергая «зарядовый» характер взаимодействия). И хотя его подход к созданию новой модели («эфирная гипотеза») также нельзя назвать конструктивным, преодоление менделеевского сопротивления привело к положительным результатам: признание радиоактивности как общего свойства атомов, индивидуальности составных частей атома (электрон в атоме, молекуле, кристалле, в электромагнитном поле — с его специфическим поведением в разных состояниях), об иной природе взаимодействия при огромных

¹ Боголюбов А. Н. Георгий Николадзе. М., «Наука», 1973, с. 41.

скоростях движения составных частей (вероятность положения!).

Противоречия порождают новые поиски и приводят к новым открытиям — таков результат этого непрерывного процесса познания. Каждое открытие неповторимо, тогда как в его судьбе, в его роли для последующего развития науки многое повторяется. Такое же суждение справедливо для истории двух учений: о периодичности и радиоактивности.

278001.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Вавилов С. И. Физика в научном творчестве Д. И. Менделеева. — В кн.: Труды Юбилейного Менделеевского съезда. Т. 2. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937, с. 3—13.
2. Зайцева Л. Л., Фигуровский Н. А. Исследования явлений радиоактивности в дореволюционной России. М., Изд-во АН СССР, 1961.
3. Кюри Е. Мария Кюри. Изд-во 3-е М., Атомиздат, 1973.
4. Макареня А. А. Д. И. Менделеев и физико-химические науки. М., Атомиздат, 1972.
5. Популярная библиотека химических элементов. Радиоактивные элементы. Ро — (Ns) — ... Сборник. Отв. ред. акад. И. В. Петрянов-Соколов. М., «Наука», 1974.
6. Резерфорд — ученый и учитель. К 100-летию со дня рождения. Сборник. Под ред. акад. П. Л. Капицы. М., «Наука», 1973.
7. Трифонов Д. Н., Кривомазов А. Н., Лисневский Ю. И. Учение о периодичности и учение о радиоактивности. Комментированная хронология важнейших событий. М., Атомиздат, 1974.
8. Учение о радиоактивности. История и современность. Сборник. Под ред. Б. М. Кедрова М., «Наука», 1973.

Дополнительная литература

К гл. I

1. Васецкий Г. С. Некоторые черты мировоззрения Д. И. Менделеева. — В кн.: Периодический закон Д. И. Менделеева и его философское значение. М., ОГИЗ, 1947, с. 209—233.
2. Жданов Ю. А. Некоторые особенности научного метода Д. И. Менделеева. — В кн.: Философия и естествознание. М., «Наука», 1974, с. 225—237.
3. Забродский Г. А. Мировоззрение Д. И. Менделеева. М., Госполитиздат, 1957.
4. Кедров Б. М. О высказываниях Д. И. Менделеева по философским вопросам естествознания. — «Вопросы философии», 1952, № 2, с. 112—127.
5. Кедров Б. М. Научный метод Д. И. Менделеева. — «Вопросы философии», 1957, № 3, с. 19—34.

6. Кедров Б. М. Три аспекта атомистики. III. Закон Д. И. Менделеева. Логикоисторический аспект. М., «Наука», 1969.
7. Кедров Б. М. Энгельс и диалектика естествознания. М., Политиздат, 1970.
8. Шукарев С. А. Химическое мировоззрение Д. И. Менделеева и «Основы химии». — «Вопросы истории естествознания и техники», 1969, вып. 4(29), с. 50—58.

К гл. 2

1. Григорович В. К. Периодический закон Д. И. Менделеева и электронное строение металлов. М., «Наука», 1966.
2. Кедров Б. М. Менделеевские формы периодической системы элементов. — В кн.: 100 лет периодического закона химических элементов. М., «Наука», 1969, с. 42—56.
3. Курбатов В. Я. Закон Д. И. Менделеева. М., ГИЗ, 1925.
4. Макареня А. А. О формах табличного выражения периодического закона. — «Химия в школе», 1970, № 1, с. 7—9.
5. Спицын В. И. В кн.: Дмитрий Иванович Менделеев. Жизнь и труды. М., Изд-во АН СССР, 1957, с. 46—65.
6. Старосельская-Никитина О. А. История радиоактивности и возникновения ядерной физики. М., Изд-во АН СССР, 1963.
7. Страдынь Я. П. Рихард Свинне — видный исследователь радиоактивности в периодической системе химических элементов. — «Вопросы истории естествознания и техники», 1971, вып. 3, с. 157—174.
8. Трифонов Д. Н. Границы и эволюция периодической системы элементов. М., Атомиздат, 1965.
9. Трифонов Д. Н. К 100-летию опубликования статьи Д. И. Менделеева «Периодическая законность химических элементов». — «Вопросы истории естествознания и техники», 1971, вып. 33, с. 52.
10. Фигуровский Н. А. Открытие элементов и происхождение их названий. М., «Наука», 1970.
11. Флеров Г. Н., Звара И. Периодическая система и синтез новых элементов. — В кн.: 100 лет периодического закона химических элементов. М., «Наука», 1969, с. 133.

К гл. 3

1. Альтшулер С. В. Закон Менделеева и гипотеза Праута. — «Природа», 1969, № 8, с. 79—82.
2. Гольданский В. И. Периодическая система и проблемы ядерной химии. — В кн.: 100 лет периодического закона Д. И. Менделеева. М., «Наука», 1969, с. 158—177.
3. Ельяшевич М. А. Периодический закон Д. И. Менделеева, спектры и строение атома (к истории физической интерпретации периодической системы). — В кн.: Периодический закон и строение атома. М., Атомиздат, 1971.
4. Макареня А. А. Об одной дискуссии по поводу идеи развития в учении о веществе и участия в ней Д. И. Менделеева. — «Вопросы философии», 1962, с. 156—158.
5. Резерфорд Э. Периодический закон и его интерпретация. — «Вопросы истории естествознания и техники», 1969, вып. 4(29), с. 101—109.

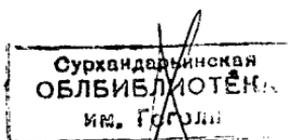
6. Рождественский Д. С. Спектральный анализ и строение атомов. — «Труды ГОК», 1920, т. 1, вып. 6, с. 3—87.
7. Шукарев С. А. Система Д. И. Менделеева и проблема элементарных масс в свете учения об изотопии. — В кн.: 100 лет периодического закона Д. И. Менделеева. М., «Наука», 1969, с. 178—199.

К гл. 4

1. Вдовенко В. М., Добротин Р. Б. Д. И. Менделеев и вопросы радиоактивности. — «Вопросы истории естествознания и техники», 1957, вып. 7, с. 175—177.
2. Гольдманский В. И. Новые элементы в периодической системе. М., Атомиздат, 1965.
3. Гольдманский В. И., Трифонов Д. Н. 75 лет учения о радиоактивности. — «Вопросы истории естествознания и техники», 1971, вып. 34, с. 3.
4. Кедров Б. М. Философский анализ первых трудов Д. И. Менделеева о периодическом законе. М., Изд-во АН СССР, 1959.
5. Кедров Б. М. Д. И. Менделеев о взаимопревращаемости элементов. — «Химия в школе», 1952, № 4, с. 18—26.
6. Кедров Б. М. Юбилей атомной теории и русские химики. — «Вестник ЛГУ», 1954, № 5, с. 177—184.
7. Погодин С. А., Либман Э. П. Как добыли советский радий. М., Атомиздат, 1971.
8. Соловьев Ю. И. Выступления русских ученых против энергетизма Оствальда. — «Вопросы философии», 1963, № 6, с. 87—96.
9. Трифонов Д. Н., Вяльцев А. Н., Кривомазов А. Н. Как было открыто явление изотопии. — «Вопросы истории естествознания и техники», 1973, вып. 2(43), с. 52—59.

К заключению

1. Кедров Б. М. Диалектический путь теоретического синтеза современного естественно-научного знания (о типологии синтетических процессов в науке). — В кн.: Синтез современного и научного знания. М., «Наука», 1973, с. 7.
2. Кузнецов В. И. Диалектика развития химии. М., «Наука», 1973.
3. Селинов И. П. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева и некоторые вопросы атомной физики. — «Успехи физ. наук», 1951, т. 44, с. 511—526.
4. Семенченко В. К. Периодический закон Д. И. Менделеева и современное развитие физики и химии. — «Жур. физ. химии», 1957, № 2, с. 273—282.
5. Семенченко В. К. Д. И. Менделеев как физик. — В кн.: Развитие физики в России. Т. 1. М., «Просвещение», 1970, с. 219—234.
6. Соловьев Ю. И. Эволюция основных теоретических проблем химии. М., «Наука», 1971.



ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----------|
| Предисловие к третьему изданию | 3 |
| Введение | 4 |
| Глава 1. Особенности и основные направления научного творчества Д. И. Менделеева в области изучения состава, строения и свойств вещества | 7 |
| Учение о веществе в научном творчестве Д. И. Менделеева | 9 |
| Особенности творчества Д. И. Менделеева | 22 |
| Глава 2. Д. И. Менделеев о структуре периодической системы и коренных свойствах атома | 27 |
| Д. И. Менделеев о строении системы элементов и ее связи с природой элементов | 27 |
| Постановка Д. И. Менделеевым вопроса о границах системы элементов | 36 |
| Д. И. Менделеев о сложности атомов и взаимопревращаемости элементов | 44 |
| Д. И. Менделеев о коренных свойствах атома | 48 |
| Глава 3. Отношение Д. И. Менделеева к проблеме единства материи и сложности элементов | 51 |
| Гипотеза Праута и проблема систематики элементов в первой половине XIX века | 52 |
| Периодический закон Д. И. Менделеева и проблема единства материи в естествознании XIX века | 55 |
| Д. И. Менделеев о применении спектрального анализа при открытии и изучении химических элементов | 60 |
| Д. И. Менделеев о закономерностях изменения атомных весов | 66 |
| Глава 4. Открытие явления радиоактивности и его восприятие Д. И. Менделеевым | 76 |
| Отношение Д. И. Менделеева к первым работам по радиоактивности | 80 |
| Работа Д. И. Менделеева «Попытка химического понимания мирового эфира» | 90 |
| | 111 |

| | |
|--|-----|
| Позиция Д. И. Менделеева в период кризиса философских основ естествознания | 97 |
| Заключение | 103 |
| Основная литература | 107 |
| Дополнительная литература | 107 |

Александр Александрович Макареня
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ О РАДИОАКТИВНОСТИ И СЛОЖНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ

Редактор *Г. М. Пчелинцева*
Художественный редактор *А. Т. Кирьянов*
Обложка художника *В. Ф. Громова*
Технический редактор *Н. А. Власова*
Корректор *О. М. Герасимова*

Сдано в набор 22. XI. 1974 г. Подписано к печати 26. VI. 1975 г. Т-11164. Формат 84×108₃₂. Бумага типографская № 2. Усл. печ. л. 5,88. Уч.-изд. л. 6,13. Тираж 48 000. Цена 19 коп. Зак. изд. 71313. Зак. тип. 789.

Атомиздат, 103031, Москва, К-31, ул. Жданова, 5.

Ярославский полиграфкомбинат «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.