



TORAIQI
UNIVERS
НЕКОММЕРЧЕСКОЕ АКЦИО

Периодический закон Д.И. Менделеева

*Исабаева Манар
Амангельдиевна
профессор*

*Павлодар,
2021 г.*



Глава ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН
II Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

После утверждения атомно-молекулярной теории важнейшим событием в химии было открытие периодического закона. Это открытие, сделанное в 1869 г. гениальным русским ученым Д. И. Менделеевым, создало новую эпоху в химии, определив пути ее развития на много десятков лет вперед. Опираясь на периодический закон классификация химических элементов, которую Менделеев выразил в форме периодической системы, сыграла очень важную роль в изучении свойств химических элементов и дальнейшем развитии учения о строении вещества.

Попытки систематизации химических элементов предпринимались и до Менделеева. Однако они преследовали только классификационные цели и не шли дальше объединения отдельных элементов в группы на основании сходства их химических свойств. При этом каждый элемент рассматривался как нечто обособленное, не стоящее в связи с другими элементами.

17. Периодический закон Д. И. Менделеева. В отличие от своих предшественников Менделеев был глубоко убежден, что между всеми химическими элементами должна существовать закономерная связь, объединяющая их в единое целое, и пришел к заключению, что в основу систематики элементов должна быть положена их относительная атомная масса.

Действительно, расположив все элементы в порядке возрастающих атомных масс, Менделеев обнаружил, что сходные в химическом отношении элементы встречаются через правильные интервалы и что, таким образом, в ряду элементов многие их свойства периодически повторяются.

Эта замечательная закономерность получила свое выражение в периодическом законе, который Менделеев сформулировал следующим образом:

Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов*.

Чтобы познакомиться с найденной Менделеевым закономерностью, выпишем подряд по возрастающей атомной массе первые 20 элементов.

Под символом каждого элемента поместим его округленную атомную массу и формулу его кислородного соединения, отвечающего наибольшей валентности элемента по кислороду:

* Напомним, что раньше вместо термина «относительная атомная масса» употреблялся термин «атомный вес».



H водород 1	He гелий 4	Li литий 6,9	Be бериллий 9	B бор 10,8	C углерод 12	N азот 14
H_2O	—	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5
O кислород 16	F фтор 19	Ne неон 20,2	Na натрий 23	Mg магний 24,3	Al алюминий 27	Si кремний 28,1
—	F_2O	—	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2
P фосфор 31	S сера 32,1	Cl хлор 35,5	Ar аргон 39,9	K калий 39,1	Ca кальций 40,1	
P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	—	K_2O	CaO	

В этом ряду сделано исключение только для калия, который должен был бы стоять впереди аргона. Как увидим впоследствии, это исключение находит полное оправдание в современной теории строения атома.

Не останавливаясь на водороде и гелии, посмотрим, какова последовательность в изменении свойств остальных элементов.

Литий — одновалентный металл, энергично разлагающий воду с образованием щелочи. За литием идет бериллий — тоже металл, но двухвалентный, медленно разлагающий воду при обычной температуре. После бериллия стоит бор — трехвалентный элемент со слабо выраженными неметаллическими свойствами, проявляющий, однако, некоторые свойства металла. Следующее место в ряду занимает углерод — четырехвалентный неметалл. Далее идут: азот — элемент с довольно резко выраженными свойствами неметалла; кислород — типичный неметалл; наконец, седьмой элемент фтор — самый активный из неметаллов, принадлежащий к группе галогенов.

Таким образом, металлические свойства, ярко выраженные у лития, постепенно ослабевают при переходе от одного элемента к другому, уступая место неметаллическим свойствам, которые наиболее сильно проявляются у фтора. В то же время по мере увеличения атомной массы валентность элементов по отношению к кислороду, начиная с лития, увеличивается на единицу для каждого следующего элемента (единственное исключение из этой закономерности представляет фтор, валентность которого по кислороду равна единице; это связано с особенностями строения атома фтора, которые будут рассмотрены в последующих главах).

Если бы изменение свойств и дальше происходило в том же направлении, то после фтора следовал бы элемент с еще более ярко выраженными неметаллическими свойствами. В действительности же следующий за фтором элемент — неон представляет собой благородный газ, не соединяющийся с другими элементами и не проявляющий ни металлических, ни неметаллических свойств.



За неон идет натрий — одновалентный металл, похожий на литий. С ним как бы вновь возвращаемся к уже рассмотренному ряду. Действительно, за натрием следует магний — аналог бериллия: потом алюминий, хотя и металл, а не неметалл, как бор, но тоже трехвалентный, обнаруживающий некоторые неметаллические свойства. После него идут кремний — четырехвалентный неметалл, во многих отношениях сходный с углеродом; пентавалентный фосфор, по химическим свойствам похожий на азот; сера — элемент с резко выраженными неметаллическими свойствами; хлор — очень энергичный неметалл, принадлежащий к той же группе галогенов, что и фтор, и, наконец, опять благородный газ аргон.

Если проследить изменение свойств всех остальных элементов, то окажется, что в общем оно происходит в таком же порядке, как и у первых шестнадцати (не считая водорода и гелия) элементов: за аргоном опять идет одновалентный щелочной металл калий, затем двухвалентный металл кальций, сходный с магнием, и т. д.

Таким образом, *изменение свойств химических элементов по мере возрастания их атомной массы не совершается непрерывно в одном и том же направлении, а имеет периодический характер.* Через определенное число элементов происходит как бы возврат назад, к исходным свойствам, после чего в известной мере вновь повторяются свойства предыдущих элементов в той же последовательности, но с некоторыми качественными и количественными различиями.

18. Периодическая система элементов. Ряды элементов, в пределах которых свойства изменяются последовательно, как, например, ряд из восьми элементов от лития до неона или от натрия до аргона, Менделеев назвал периодами. Если напишем эти два периода один под другим так, чтобы под литием находился натрий, а под неон — аргон, то получим следующее расположение элементов:

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

При таком расположении в вертикальные столбцы попадают элементы, сходные по своим свойствам и обладающие одинаковой валентностью, например, литий и натрий, бериллий и магний и т. д.

Разделив все элементы на периоды и располагая один период под другим так, чтобы сходные по свойствам и типу образуемых соединений элементы приходились друг под другом, Менделеев составил таблицу, названную им периодической системой элементов по группам и рядам. Эта таблица в современном виде, дополненная открытыми уже после Менделеева элементами, приведена в начале книги. Она состоит из десяти горизонтальных рядов и восьми вертикальных столбцов, или групп,



в которых один под другим размещены сходные между собой элементы.

Обратим вначале внимание на расположение элементов в горизонтальных рядах. В первом ряду стоят только два элемента — водород и гелий. Эти два элемента составляют первый период. Второй и третий ряды состоят из рассмотренных уже нами элементов и образуют два периода по восьми элементов в каждом. Оба периода начинаются со щелочного металла и заканчиваются благородным газом. Все три периода называются малыми периодами.

Четвертый ряд также начинается со щелочного металла — калия. Судя по тому, как изменялись свойства в двух предыдущих рядах, можно было бы ожидать, что и здесь они будут изменяться в той же последовательности и седьмым элементом в ряду будет опять галоген, а восьмым — благородный газ. Однако этого не наблюдается. Вместо галогена на седьмом месте находится марганец — металл, образующий как основные, так и кислотные оксиды, из которых лишь высший Mn_2O_7 аналогичен соответствующему оксиду хлора (Cl_2O_7). После марганца в том же ряду стоят еще три металла — железо, кобальт и никель, очень сходные друг с другом. И только следующий, пятый ряд, начинающийся с меди, заканчивается благородным газом криптоном. Шестой ряд снова начинается со щелочного металла рубидия и т. д. Таким образом, у элементов, следующих за аргоном, более или менее полное повторение свойств наблюдается только через восемнадцать элементов, а не через восемь, как было во втором и третьем рядах. Эти восемнадцать элементов образуют четвертый — так называемый большой период, состоящий из двух рядов.

Пятый большой период составляют следующие два ряда, шестой и седьмой. Этот период начинается щелочным металлом рубидием и заканчивается благородным газом ксеноном.

В восьмом ряду после лантана идут четырнадцать элементов, называемых лантаноидами (или лантанидами), которые чрезвычайно сходны с лантаном и между собой. Ввиду этого сходства, обусловленного особенностью строения их атомов (см. § 32), лантаноиды обычно помещают вне общей таблицы, отмечая лишь в клетке для лантана их положение в системе.

Поскольку следующий за ксеноном благородный газ радон находится только в конце девятого ряда, то восьмой и девятый ряды тоже образуют один большой период — шестой, содержащий тринадцать два элемента.

В больших периодах не все свойства элементов изменяются так последовательно, как во втором и третьем. Здесь наблюдается еще некоторая периодичность в изменении свойств внутри самих периодов. Так, высшая валентность по кислороду вначале равномерно растет при переходе от одного элемента к другому, но затем, достигнув максимума в середине периода, падает до двух, после



чего опять возрастает до семи к концу периода. В связи с этим большие периоды разделены каждый на две части (два ряда).

Десятый ряд, составляющий седьмой — пока незаконченный — период, содержит девятнадцать элементов, из которых первый и последние тринадцать получены лишь сравнительно недавно искусственным путем. Следующие за актинием четырнадцать элементов сходны по строению их атомов с актинием; поэтому их под названием актиноиды (или актиниды) помещают, подобно лантаноидам, вне общей таблицы.

В вертикальных столбцах таблицы, или в группах, располагаются элементы, обладающие сходными свойствами. Поэтому каждая вертикальная группа представляет собой как бы естественное семейство элементов. Всего в таблице таких групп восемь. Номера групп отмечены вверху римской цифрой.

Элементы, входящие в первую группу, образуют оксиды с общей формулой R_2O , во вторую — RO , в третью — R_2O_3 и т. д. Таким образом, наибольшая валентность элементов каждой группы по кислороду соответствует за немногими исключениями номеру группы.

Сравнивая элементы, принадлежащие к одной и той же группе, нетрудно заметить, что, начиная с пятого ряда (четвертый период), каждый элемент обнаруживает наибольшее сходство не с элементом, расположенным непосредственно под или над ним, а с элементами, отделенными от него одной клеткой. Например, в седьмой группе бром не примыкает непосредственно к хлору и иоду, а отделен от хлора марганцем, а от иода — технецием; находящиеся в шестой группе сходные элементы — селен и теллур разделены молибденом, сильно отличающимся от них; находящийся в первой группе рубидий обнаруживает большое сходство с цезием, стоящим в восьмом ряду, но мало похож на расположенное непосредственно под ним серебро и т. д.

Это объясняется тем, что с четвертого ряда начинаются большие периоды, состоящие каждый из двух рядов, расположенных один над другим. Поскольку в пределах периода металлические свойства ослабевают в направлении слева направо, то понятно, что в каждом большом периоде у элементов верхнего (четного) ряда они выражены сильнее, чем у элементов нижнего (нечетного). Чтобы отметить различие между рядами, элементы первых рядов больших периодов сдвинуты в таблице влево, а элементы вторых — вправо.

Таким образом, начиная с четвертого периода, каждую группу периодической системы можно разбить на две подгруппы: «четную», состоящую из элементов верхних рядов, и «нечетную», образованную элементами нижних рядов. Что же касается элементов малых периодов, которые Менделеев назвал типическими, то в первой и второй группах они ближе примыкают по своим

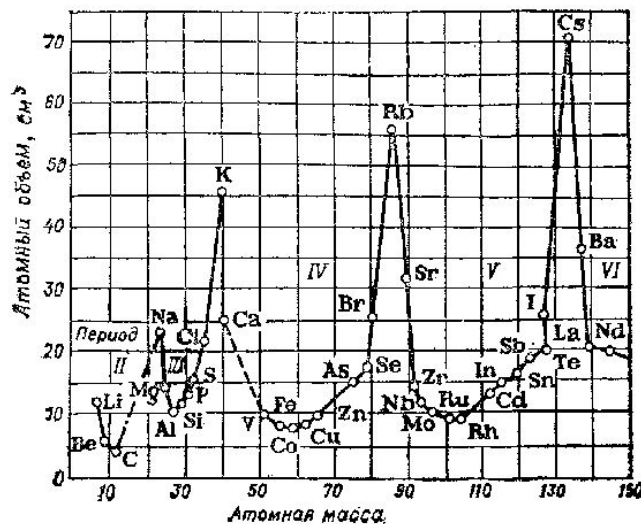


Рис. 1. Зависимость атомного объема элемента от атомной массы.

свойствам к элементам четных рядов и сдвинуты влево, в других — к элементам нечетных рядов и сдвинуты вправо. Поэтому типические элементы обычно объединяют со сходными с ними элементами четных или нечетных рядов в одну главную подгруппу, а другая подгруппа называется побочной.

При построении периодической системы Менделеев руководствовался принципом расположения элементов по возрастающим атомным массам. Однако, как видно из таблицы, в трех случаях этот принцип оказался нарушенным. Так, аргон (атомная масса 39,948) стоит до калия (39,098), кобальт (58,9332) находится до никеля (58,70) и теллур (127,60) — до иода (126,9045). Здесь Менделеев отступил от принятого им порядка, исходя из свойств этих элементов, требовавших именно такой последовательности их расположения. Таким образом, он не придавал исключительного значения атомной массе и, устанавливая место элемента в таблице, руководствовался всей совокупностью его свойств. Позднейшие исследования показали, что произведенное Менделеевым размещение элементов в периодической системе является совершенно правильным и соответствует строению атомов (подробнее см. гл. III).

Итак, в периодической системе свойства элементов, их атомная масса, валентность, химический характер изменяются в известной последовательности как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях. Место элемента в таблице определяется, следовательно, его свойствами, и, наоборот, каждому месту соответствует элемент, обладающий определенной совокупностью



свойств. Поэтому, зная положение элемента в таблице, можно довольно точно указать его свойства.

Не только химические свойства элементов, но и очень многие физические свойства простых веществ изменяются периодически, если рассматривать их как функции атомной массы.

Периодичность в изменении физических свойств простых веществ ярко выявляется, например, при сопоставлении их атомных объемов*.

Изображенная на рис. 1 кривая показывает, как изменяется атомный объем элементов с возрастанием атомной массы: наибольшие атомные объемы имеют щелочные металлы.

Так же периодически изменяются и многие другие физические константы простых веществ.

Дмитрий Иванович Менделеев родился 27 января (8 февраля) 1834 г. в г. Тобольске в семье директора местной гимназии. Окончив Тобольскую гимназию, поступил в Петербургский педагогический институт, который окончил в 1855 г. с золотой медалью. В 1859 г., защитив магистерскую диссертацию на тему «Об удельных объемах», Менделеев уехал за границу в двухлетнюю научную командировку. После возвращения в Россию он был избран профессором сначала Петербургского технологического института, а два года спустя — Петербургского университета, в котором в течение 33 лет вел научную и педагогическую работу. В 1892 г. Менделеев был назначен ученым хранителем Депо образцовых мер и весов, преобразованного по его инициативе в 1893 г. в Главную палату мер и весов (ныне Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии имени Д. И. Менделеева).

Величайшим результатом творческой деятельности Менделеева было открытие им в 1869 г., т. е. в возрасте 35 лет, периодического закона и создание периодической системы элементов. Из других работ Менделеева наиболее важными являются «Исследования водных растворов по удельному весу», докторская диссертация «О соединении спирта с водой» и «Пوشмаше растворов как ассоциаций». Основные представления разработанной Менделеевым химической, или гидратной, теории растворов составляют важную часть современного учения о растворах.

Выдающимся трудом Менделеева является его книга «Основы химии», в которой впервые вся неорганическая химия была изложена с точки зрения периодического закона.

Органически сочетая теорию с практикой, Менделеев в течение всей своей жизни уделял много внимания развитию отечественной промышленности.

В 1984 г. научная общественность Советского Союза и многих стран мира торжественно отметила столетие со дня рождения Д. И. Менделеева — выдающегося ученого, открывшего периодический закон и создавшего периодическую систему элементов.

19. Значение периодической системы. Периодическая система элементов оказала большое влияние на после-



Дмитрий Иванович Менделеев
(1834—1907)

* Атомный объем — объем, занимаемый одним молем атомов простого вещества в твердом состоянии.



дующее развитие химии. Она не только была первой естественной классификацией химических элементов, показавшей, что они образуют стройную систему и находятся в тесной связи друг с другом, но и явилась могучим орудием для дальнейших исследований.

В то время, когда Менделеев на основе открытого им периодического закона составлял свою таблицу, многие элементы были еще неизвестны. Так, был неизвестен элемент четвертого периода скандий. По атомной массе вслед за кальцием шел титан, но титан нельзя было поставить сразу после кальция, так как он попал бы в третью группу, тогда как титан образует высший оксид TiO_2 , да и по другим свойствам должен быть отнесен к четвертой группе. Поэтому Менделеев пропустил одну клетку, т. е. оставил свободное место между кальцием и титаном. На том же основании в четвертом периоде между цинком и мышьяком были оставлены две свободные клетки, занятые теперь элементами галлием и германием. Свободные места остались и в других рядах. Менделеев был не только убежден, что должны существовать неизвестные еще элементы, которые заполнят эти места, но и заранее предсказал свойства таких элементов, основываясь на их положении среди других элементов периодической системы. Одному из них, которому в будущем предстояло занять место между кальцием и титаном, он дал название экабор (так как свойства его должны были напоминать бор); два других, для которых в таблице остались свободные места между цинком и мышьяком, были названы экаалюминием и экасилицием.

В течение следующих 15 лет предсказания Менделеева блестяще подтвердились: все три ожидаемых элемента были открыты. Вначале французский химик Лескок де Буабодран открыл галлий, обладающий всеми свойствами экаалюминия; вслед за тем в Швеции Л. Ф. Нильсоном был открыт скандий, имевший свойства экабора, и, наконец, спустя еще несколько лет в Германии К. А. Винклер открыл элемент, названный им германием, который оказался тождественным экасилицию.

Чтобы судить об удивительной точности предвидения Менделеева, сопоставим предсказанные им в 1871 г. свойства экасилиция со свойствами открытого в 1886 г. германия:

Свойства экасилиция

Экасилиций Es — плавкий металл, способный в сильном жару улетучиваться.

Атомная масса Es близка к 72

Плотность Es около $5,5 \text{ г/см}^3$

EsO_2 должен легко восстанавливаться

Свойства германия

Германий Ge — серый металл, плавящийся при 936°C , а при более высокой температуре улетучивающийся

Атомная масса Ge равна 72,59

Плотность Ge при 20°C равна $5,35 \text{ г/см}^3$

GeO_2 легко восстанавливается углем или водородом до металла



Свойства экасилиция	Свойства германия
Плотность EsO_2 будет близка к $4,7 \text{ г/см}^3$	Плотность GeO_2 при 18°C равна $4,703 \text{ г/см}^3$
EsCl_4 — жидкость, кипящая около 90°C ; плотность ее близка к $1,9 \text{ г/см}^3$	GeCl_4 — жидкость, кипящая при 83°C ; плотность ее при 18°C равна $1,88 \text{ г/см}^3$

Открытие галлия, скандия и германия было величайшим триумфом периодического закона.

Большое значение имела периодическая система также при установлении валентности и атомных масс некоторых элементов. Так, элемент бериллий долгое время считался аналогом алюминия и его оксиду приписывали формулу Be_2O_3 . Исходя из процентного состава и предполагаемой формулы оксида бериллия, его атомную массу считали равной 13,5. Периодическая система показала, что для бериллия в таблице есть только одно место, а именно — над магнием, так что его оксид должен иметь формулу BeO , откуда атомная масса бериллия получается равной десяти. Этот вывод вскоре был подтвержден определениями атомной массы бериллия по плотности пара его хлорида.

Точно так же периодическая система дала толчок к исправлению атомных масс некоторых элементов. Например, цезию раньше приписывали атомную массу 123,4. Менделев же, располагая элементы в таблицу, нашел, что по своим свойствам цезий должен стоять в главной подгруппе первой группы под рубидием и потому будет иметь атомную массу около 130. Современные определения показывают, что атомная масса цезия равна 132,9054.

И в настоящее время периодический закон остается путеводной нитью и руководящим принципом химии. Именно на его основе были искусственно созданы в последние десятилетия трансураниевые элементы, расположенные в периодической системе после урана. Один из них — элемент № 101, впервые полученный в 1955 г., — в честь великого русского ученого был назван *менделевием*.

Открытие периодического закона и создание системы химических элементов имело огромное значение не только для химии, но и для философии, для всего нашего миропонимания. Менделеев показал, что химические элементы составляют стройную систему, в основе которой лежит фундаментальный закон природы. В этом нашло выражение положение материалистической диалектики о взаимосвязи и взаимообусловленности явлений природы. Вскрывая зависимость между свойствами химических элементов и массой их атомов, периодический закон явился блестящим подтверждением одного из всеобщих законов развития природы — закона перехода количества в качество.

Последующее развитие науки позволило, опираясь на периодический закон, гораздо глубже познать строение вещества, чем это было возможно при жизни Менделеева. Разработанная в XX веке



теория строения атома в свою очередь дала периодическому закону и периодической системе элементов новое, более глубокое освещение. Блестящее подтверждение нашли пророческие слова Менделеева: «Периодическому закону не грозит разрушение, а обещаются только надстройка и развитие».

Глава III СТРОЕНИЕ АТОМА. РАЗВИТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Долгое время в науке господствовало мнение, что атомы неделимы, т. е. не содержат более простых составных частей. Считалось также, что атомы неизменны: атом данного элемента ни при каких условиях не может превращаться в атом какого-либо другого элемента.

Однако в конце XIX века был установлен ряд фактов, свидетельствовавших о сложном составе атомов и о возможности их взаимопревращений. Сюда относится, прежде всего, открытие электрона английским физиком Дж. Дж. Томсоном в 1897 г.

Электрон — элементарная частица, обладающая наименьшим существующим в природе отрицательным электрическим зарядом ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл). Масса электрона равна $9,1095 \cdot 10^{-28}$ г, т. е. почти в 2000 раз меньше массы атома водорода. Было установлено, что электроны могут быть выделены из любого элемента; так, они служат переносчиками тока в металлах, обнаруживаются в пламени, испускаются многими веществами при нагревании, освещении или рентгеновском облучении. Отсюда следует, что электроны содержатся в атомах всех элементов. Но электроны заряжены отрицательно, а атомы не обладают электрическим зарядом, они электро-нейтральны. Следовательно, в атомах, кроме электронов, должны содержаться какие-то другие, положительно заряженные частицы. Иначе говоря, атомы представляют собой сложные образования, построенные из более мелких структурных единиц.

Большую роль в установлении сложной природы атома и расшифровке его структуры сыграло открытие и изучение радиоактивности.

20. Радиоактивность. Радиоактивностью было названо явление испускания некоторыми элементами излучения, способного проникать через вещества, ионизировать воздух, вызывать почернение фотографических пластинок*. Впервые (в 1896 г.) это явление обнаружил у соединений урана французский физик А. Беккерель. Вскоре Мария Кюри-Склодовская установила, что радиоактивностью обладают и соединения тория. В 1898 г. она вместе со

* Более точное определение понятия радиоактивности дано в § 36.

Спасибо за внимание!