

состоянии каждого отдельного электрона в атоме. Такое представление — классическое по своей природе, отсюда и аналогия с боровской теорией. Однако представление о симметричном характере волновой функции принципиально неклассическое, поэтому и возникающий в связи с ним обменный член классических аналогов не имеет. Тем самым Фок показывал естественность именно принятого приближения для атомных расчетов и подчеркивал промежуточный характер приближенного метода Хартри-Фока, находящегося между методами классической и квантовой механики.

Можно считать, что именно этот доклад В. А. Фока, определивший место метода среди других приближений, завершил первый этап его истории — этап создания метода Хартри-Фока. Дальнейшая история метода — история его применений к конкретным многочастичным системам и история его дальнейших модификаций — требует отдельного изучения.

Литература

1. *Hartree D. R.* The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Pt 1. Theory and methods.— Proc. Cambr. Phil. Soc., 1928, v. 24. Pt 2. Some results and discussion.— Proc. Cambr. Phil. Soc., 1928, v. 24. Pt 3. Term values and intensities in series in optical spectra.— Proc. Cambr. Phil. Soc., 1928, v. 24. Pt 4. Further results relating to term of the optical spectra.— Proc. Cambr. Phil. Soc., 1929, v. 25.
2. *Hartree D. R.* In some applications of Bohr's theory of spectra.— Proc. Cambr. Phil. Soc., 1923, v. 21.
3. *Unsold A.* Beitrage zur Quantenmechanik der Atom.— Ann. Phys., 1927, v. 82.
4. *Gaunt J. A.* A theory of Hartree's atomic fields.— Proc. Cambr. Phil. Soc., 1928, v. 24.
5. *Heisenberg W.* Mehkrörperprobleme und Resonanz in der Quanenmechanik.— Z. Phys., 1926, v. 38.
6. *Slater J. C.* The self-consistent field and the structure of atoms.— Phys. Rev., 1928, v. 32.
7. *Дмитриев И. С., Семенов С. Г.* Квантовая химия — прошлое и настоящее. М., 1980.
8. *Slater J. C.* Note on Hartree method.— Phys. Rev., 1930, v. 35.
9. *Fock V. Z.* Phys., 1930, v. 61, S. 126; 1930, 62. (Русск. перевод: Фок В. А. Приближенный способ решения квантовой задачи многих тел.— Тр. ГОИ, 1931, т. 5, вып. 51).
10. *Фок В. А., Петрашень М. И.* О численном решении обобщенных уравнений согласованного поля.— ЖЭТФ, 1934, № 4.
11. *Фок В. А.* Принципиальное значение приближенных методов в теоретической физике.— УФН, 1936, т. 16, вып. 8.

ОБ ЭВОЛЮЦИИ ФОРМ ГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

И. А. ПЕТРОВА, Д. Н. ТРИФОНОВ

Периодический закон химических элементов Д. И. Менделеева относится к числу фундаментальных законов естествознания. Однако в отличие от других общих законов (как, например, закон всемирного тяготения, эквивалентности массы и энергии) он не имеет определенного количественного выражения — в виде математического уравнения или системы уравнений. Попытки найти такое выражение предпринимались еще в конце XIX в.; на это обращал внимание и сам Д. И. Менделеев [1, с. 615—617]. Большинство найденных количественных зависимостей являлись математическими выражениями изменений атомных весов элементов в их естественном ряду или в группах периодической системы. Уникальность периодического закона заключается в том, что он находит лишь графическое выражение в виде периодической системы элементов. «Изображение закона не при помощи алгебраического или хотя бы дифференциального уравнения, а в виде таблицы, расчерченной на перенумерованные и расположенные рядами и столбцами клетки, заключающие в себе символы элементов, а также массы, говорит о своеобразии, не имеющем прототипа среди обычных, давно известных количественных законов природы» [2, с. 7]. Помимо табличных форм, все многообразие которых может быть сведено к четырем основным формам — короткой, полудлинной,

длинной и лестничной — известны также так называемые геометрические формы — изображение ПСЭ в виде пространственных и плоскостных геометрических фигур, аналитических кривых и т. д.

В основе всех форм ПСЭ в настоящее время лежит представление об электронной периодичности, т. е. о периодическом повторении сходных типов электронных конфигураций атомов по мере роста заряда ядра атома (Z) и фундаментальное, являющееся инвариантным, понятие периода.

Выявление закономерностей формирования электронных конфигураций атомов дало возможность теоретического обоснования периодического изменения свойств химических элементов и в конечном счете определило структуру ПСЭ как системы периодов. Поэтому разработка количественной интерпретации системы является задачей более конкретной и определенной, нежели отыскание количественного выражения закона. Как было показано [3—5], количественная интерпретация ПСЭ может осуществляться по трем направлениям: квантово-механическому (физическому), физико-математическому и математическому. Полученные здесь результаты способствуют более глубокому изучению теоретических основ явления периодичности.

Однако анализ вариантов графического изображения ПСЭ в хронологической последовательности их появления представляет огромный самостоятельный интерес. Закономерности появления этих вариантов, выявление их специфики оказываются важным аспектом истории учения о периодичности, находящейся в зависимости от многих фундаментальных открытий в области химии и физики.

За все время существования учения о периодичности различными авторами было предложено огромное количество вариантов графического изображения ПСЭ. Точное их число едва ли может быть установлено. Дело в том, что наряду с опубликованными вариантами (в журнальных статьях, монографиях, учебниках, в виде отдельных отрисовок и т. д.) существует множество не опубликованных по тем или иным причинам. Как показывает практика, поток предлагаемых «новых», «более рациональных» и т. п. вариантов графического изображения ПСЭ не иссякает и в настоящее время. Конечно, немалая доля таких вариантов — это чисто искусственные построения, зачастую вступающие в противоречие с действительностью — с реальным, экспериментально установленным характером изменения свойств химических элементов. Но появляется и немало вариантов, которые, казалось бы, не вступают в противоречие с опытными данными. Появление таких вариантов в большинстве случаев диктуется стремлением их авторов предложить свою, «оптимальную» форму графического изображения ПСЭ. Это является следствием, с одной стороны, печального заблуждения, что, дескать, нетрудно придумать новую модификацию ПСЭ, видоизменив какие-либо частные детали ее структуры, а с другой — незнанием исторической эволюции графических форм системы элементов. На поверку оказывается, что подавляющее большинство предложенных вариантов не что иное, как повторение пройденного.

Уже только с этих позиций составление сводки опубликованных вариантов ПСЭ имеет немалую практическую ценность.

Попытки такого рода обобщений предпринимались неоднократно. Хронологически первой является сводка М. А. Блоха (1934 г.), в которой собрано 30 вариантов ПСЭ без всяких комментариев [6]. Эта сводка историко-научной ценности не представляет. Г. и М. Кваммы (1934 г.) подошли к проблеме значительно шире, дав краткое описание 110 вариантам ПСЭ, из которых 29 проиллюстрировано [7]. В монографии И. ван Спронсена (1969 г.) представлено 50 вариантов ПСЭ, которые кратко прокомментированы с точки зрения различных аспектов учения о периодичности [8].

В наиболее обстоятельных сводках Э. Мазурса (1-е изд.—1956 г., 2-е изд.—1974 г.) достаточно полно представлена библиография работ, в которых предлагались новые варианты ПСЭ [9, 10]. В первом издании представлено 93 варианта, во втором — 117, большинство из которых повторяют варианты, проиллюстрированные в первом издании. В основу систематизации положен структурный принцип, т. е. классификация вариантов ПСЭ по графическому способу изображения. Варианты, представленные в сводках Э. Мазурса, дополнены, обобщены и даже дорисованы самим автором, т. е. приведены как бы «синтезированные» варианты ПСЭ, соответствующие современным представлениям и, следовательно, совершенно не адекватные вариантам, содержащимся в первоисточниках. Такой принцип систематизации не позволяет проследить эволю-

цию структуры ПСЭ на фоне важнейших открытий в области химии и физики и попыток решения спорных проблем учения о периодичности.

Нами была поставлена задача попытаться учесть максимально возможное число опубликованных вариантов графического изображения ПСЭ начиная с 1869 г. Таблицы элементов, включенные Д. И. Менделеевым в различные издания «Основ химии» и в его работы, посвященные периодическому закону, были ранее собраны и детальным образом проанализированы Б. М. Кедровым [11, 12]. Нужно особо подчеркнуть, что именно эти таблицы в свое время оказались наиболее чувствительным «инструментом», чутко реагирующим на важнейшие события в развитии учения о периодичности; в то же время эти таблицы отражали сомнения их автора в отношении некоторых открытий. Следует отметить также, что короткая форма ПСЭ, особенно полно разработанная Д. И. Менделеевым, стала основой современного, наиболее употребляемого варианта ее графического изображения.

Просмотр многочисленных оригинальных публикаций (с 1869 по 1976 г.) позволил выявить ~500 вариантов ПСЭ (~410 табличных и ~90 геометрических), причем среди них нет двух абсолютно подобных (разумеется, эта сводка не претендует на исчерпывающую полноту, поскольку в сводку не вошло некоторое количество вариантов, которые по тем или иным причинам оказались недоступными). Обилие табличных вариантов по сравнению с геометрическими связано прежде всего с тем, что табличные варианты являются более информативными и наглядными и потому несомненно более пригодными для педагогической практики. Многочисленные новые модификации ПСЭ, как правило, публиковались в периодической печати, тогда как в монографиях и особенно в учебной литературе предпочтение отдавалось в достаточной степени устоявшимся вариантам (главным образом короткой, полудлинной, длинной и лестничной формам графического изображения ПСЭ).

Хронологическая последовательность появления новых вариантов ПСЭ и особенность их эволюции требуют скрупулезного анализа. Эффективность такого анализа в свою очередь зависит от выбранного методологического подхода. Примененный нами подход заключается в использовании ранее предложенной периодизации учения о периодичности [13], где «водоразделами» между этапами являются фундаментальные достижения в области химии и физики, непосредственно повлиявшие на развитие этого учения. Этапы до и после физического обоснования периодического закона и разработки формальной теории периодической системы существенно различаются по своему содержанию, поскольку отвечают разным по глубине и широте уровням познания материального мира.

Объем настоящего сообщения не позволяет дать сколько-нибудь полную аналитическую характеристику проблемы. Ограничимся лишь наиболее важными выводами.

В конечном счете периодическая система элементов — независимо от формы ее графического изображения — оказывается слишком «жесткой» конструкцией, чтобы все многообразие свойств химических элементов и различные нюансы закономерностей изменения этих свойств могли бы быть с достаточной полнотой учтены в каком-либо универсальном варианте. Здесь-то и кроется важнейший стимул появления большого числа различных вариантов.

На химическом этапе развития учения о периодичности (когда физические причины этого явления оставались неясными) было неопределенным число элементов, расположенных в их естественном ряде между водородом и ураном. Следствием этого была известная неопределенность структуры ПСЭ, так как не исключалась возможность существования того или иного количества не известных еще элементов, могущих относиться к разным ее областям (редкоземельные элементы, «недостающие» элементы первого периода и т. д.). Хотя к концу XIX в. периодическая система представляла уже в достаточной степени упорядоченное множество химических элементов, ее прогностические возможности (несмотря на блистательно оправдавшиеся менделеевские прогнозы некоторых элементов) являлись тем не менее ограниченными [14]. Равным образом оставался открытым вопрос о границах системы: существуют ли элементы легче водорода и тяжелее урана? Эти проблемы нашли отражение во многих вариантах ПСЭ. Они были сняты лишь после физического обоснования периодического закона (1913—1914 гг.), когда определилось истинное число элементов между водородом и ураном и однозначно решился вопрос о нижней границе системы (водород с $Z=1$).

В то же время положение ее верхней границы остается неопределенным и по сей день (см. [3, 14]).

Другая причина многообразия вариантов ПСЭ заключается в том, что размещение отдельных элементов или их совокупностей вызывало обоснованные дискуссии. Не находило удовлетворительного объяснения большое химическое подобие редкоземельных элементов, в связи с чем предлагалось несколько различных способов их распределения в системе. На химическом этапе развития учения о периодичности превалировало расположение РЗЭ по группам системы. Впервые этот способ был предложен Д. И. Менделеевым, и его он придерживался на протяжении всей жизни. Получили отражение и другие способы размещения РЗЭ: в виде межгрупповой совокупности, в виде интерпериодической группы и в виде совокупности элементов, расположенных в одной клетке с лантаном. Теория периодической системы объяснила химическое сходство РЗЭ, был найден более или менее удовлетворительный способ их графического размещения в ПСЭ (в одной клетке с лантаном), однако проблема наиболее рационального места 15 элементов от лантана до лютеция с повестки дня отнюдь не снята.

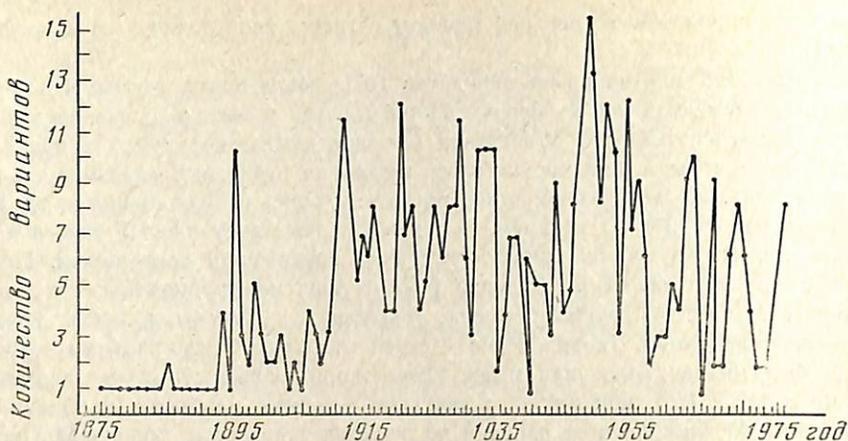
До сих пор дебатруется вопрос о месте водорода в ПСЭ. Эта проблема на первых этапах учения о периодичности, вероятно, была даже более неопределенной, чем проблема размещения РЗЭ: так, в некоторые варианты ПСЭ водород вообще не включался. Д. И. Менделеев всегда помещал водород только в I группу. Этот способ преобладал на протяжении почти всей истории учения о периодичности, сохраняется он и в настоящее время. Другими, менее распространенными способами являются: расположение водорода в VII группе в качестве аналога галогенов: в I и VII группах одновременно (при этом в одной из групп он помещается в скобки); вне групп системы. С современных позиций правомерно характеризовать водород как единственный в своем роде элемент, для которого «жесткое» отнесение к той или иной группе системы не может иметь бесспорных оснований.

Появление большого числа вариантов ПСЭ было связано с таким фундаментальным научным достижением, как открытие плеяды благородных газов. Относительно их размещения в ПСЭ существуют два основных направления: выделение самостоятельной нулевой группы и включение их в качестве главной подгруппы в VIII группу. До разработки Н. Бором теории строения атома число сторонников этих двух направлений было приблизительно одинаковым. На основании теории строения атома было введено представление о восьмиэлектронных внешних оболочках атомов как особо устойчивых, что позволило объяснить химическую бездеятельность благородных газов. Поэтому размещение этих элементов в 0 группе казалось более правомерным, что нашло отражение в большинстве вариантов ПСЭ, опубликованных в то время. После успешного синтеза химических соединений некоторых благородных газов господствующей стала тенденция их расположения в главной подгруппе VIII группы, хотя такое размещение нельзя считать безупречным (см. [15, с. 14]).

Успешный синтез 15 трансурановых элементов и обстоятельное изучение свойств большинства из них показали неожиданное своеобразие изменения свойств элементов седьмого периода. Оно отнюдь не может быть отражено получившей широкое распространение актиноидной концепцией Г. Сиборга: размещение всех актиноидов в одной клетке с актинием. В области с $Z > 89$ отчетливо проявляется так называемое размытие периодичности. Оно заключается в том, что нарушается четкая последовательность заполнения соседних электронных подоболочек в атомах, и это обстоятельство определенным образом сказывается на характере изменения свойств соответствующих элементов [16]. Аналогия семейства актиноидов и семейства лантаноидов выглядит ныне весьма относительной. Поиски «оптимальных» способов размещения трансактиниевых элементов также получили отражение в ряде предлагавшихся вариантов графического изображения ПСЭ.

Наконец, в последние полтора десятилетия в связи с теоретическими прогнозами о существовании так называемых островков относительной стабильности в области больших значений Z появились варианты ПСЭ, включающие гипотетические восьмой и девятый периоды (см., например [14]).

Вот, вкратце, основные причины многообразия вариантов графического изображения ПСЭ. Как показывает их анализ, степень «модифицируемости» структуры системы была весьма различной: либо предлагалась некоторая, не встречавшаяся ранее моди-



фикация таблицы (сводимая, однако, к одной из четырех основных форм), либо нововведение касалось отдельных «фрагментов» структуры (размещение редкоземельных элементов, место водорода, статус VIII и 0 групп).

Если составить график (см. рисунок) зависимости числа публикуемых вариантов ПСЭ от времени, то получится довольно сложная кривая с несколькими максимумами, которые хронологически относятся к датам, отвечающим важнейшим событиям в развитии учения о периодичности. Так, например, максимум 1895 г. связан с открытием первых инертных газов (гелия и аргона), что послужило толчком к появлению большого количества вариантов ПСЭ, ставивших своей целью разместить эти элементы. Максимум 1911 г. объясняется открытием большого количества радиоэлементов и необходимостью их размещения в ПСЭ.

Развитие представлений о строении атома вызвало появление большого количества вариантов ПСЭ, в которых делались попытки связать структуру ПСЭ с этой теорией; подобные варианты могут быть названы «электронными» (максимум 1920 г.).

Несколько максимумов в период с 1930 по 1940 г. связаны с такими научными достижениями, как синтез новых элементов в пределах старых границ системы, развитием квантовомеханических представлений о структуре ПСЭ.

Максимумы 1940—1950 гг. объясняются успешным синтезом трансурановых элементов и возникшей в связи с этим проблемой их размещения в системе. Максимумы 1960-х годов — синтезом химических соединений благородных газов и появлением вариантов ПСЭ, включающих гипотетические восьмой и девятый периоды, что явилось результатом расчета электронных конфигураций атомов с большими значениями Z с помощью ЭВМ.

Литература

1. Менделеев Д. И. Основы химии. Спб., 8-е изд., 1906.
2. Щукарев С. А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1970, т. 1.
3. Трифонов Д. Н. О количественной интерпретации периодичности. М.: Наука, 1971.
4. Трифонов Д. Н. Моделирование и модели в учении о периодичности.— В кн.: Моделирование в теоретической химии. М.: Наука, 1975.
5. Трифонов Д. Н., Дмитриев И. С. О количественной интерпретации периодической системы.— В кн.: Учение о периодичности. История и современность. М.: Наука, 1981.
6. Блох М. А. Юбилейному Менделеевскому съезду. В ознаменование 100-й годовщины со дня рождения Д. И. Менделеева. Л.: Госхимтехиздат, 1934.
7. Quatt G., Quatt M. Types of the graphic representation of the elements.— J. Chem. Educ., 1934, v. 11. № 3, p. 27—32; № 4, p. 217—223; № 5.
8. Spronsen J. The periodic system of the chemical elements.— Amsterdam: Elsevier, 1969.
9. Mazurs E. Types of graphic representation of the periodic system of chemical elements. Lincoln, Nebraska, USA: Publ. by autor, 1957.
10. Mazurs E. Graphic representation of the periodic system during one hundred years. Alabama: Univ. Alabama Press, 1974.
11. Менделеев Д. И. Научный архив. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1953.

12. *Кедров Б. М.* Философский анализ первых трудов Д. И. Менделеева о периодическом законе. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
13. *Кедров Б. М., Трифонов Д. Н.* Закон периодичности и химические элементы. М.: Наука, 1969.
14. *Трифонов Д. Н.* Эволюция проблемы прогнозирования новых элементов.— В кн.: Прогнозирование в учении о периодичности М.: Наука, 1976.
15. *Трифонов Д. Н.* Предисловие редактора.— В кн.: Учение о периодичности. История и современность. М.: Наука, 1981.
16. *Трифонов Д. Н.* Периодичность четкая и размытая.— Природа, 1970, № 5.

СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Р. А. АНДРИЕВСКИЙ, С. Я. ПЛОТКИН

В истории науки и техники известно немало примеров, когда важные научные идеи и оригинальные технологические решения часто оказывались забытыми и только спустя много лет возрождались с тем, чтобы найти широкое применение в практике. Одним из таких примеров является порошковая металлургия. Ее корни уходят в древние времена. Иногда говорят, что порошковая металлургия стара, как египетские пирамиды, и нова, как современный космический корабль... В этом выражении есть известная доля истины.

Первые процессы получения железа содержали операции, на которых впоследствии основывались методы порошковой металлургии. К ним относятся приемы восстановления руды для получения губчатого железа, его измельчения, смешения и последующей обработки порошковых смесей. Знаменитая дельфийская колонна весом свыше 6 т и высотой 7 м, возраст которой исчисляется более чем 2 тыс. лет, также была изготовлена методом восстановления железной руды и прокаливанием крицы. Сохранились сведения, что порошки драгоценных металлов изготавливались посредством механического размола или разложения амальгам и широко использовались для декоративных целей еще в древнем Египте и Южной Америке [1, с. 77].

В Киевской Руси многие изделия из железа производились путем сложной тепловой и химической переработки легко восстанавливаемых болотных руд в домницах [2, с. 340].

В середине XVIII в. начались поиски способов получения изделий из порошка платины, крупные залежи которой были обнаружены в Южной Америке. Первые опыты в этом направлении были проведены в Англии У. Броунриггом и Ч. Вуддом (1750), в Швеции Х. Шеффером (1751), во Франции П. Мак-Квером и А. Брауме (1758) и др. В результате экспериментов было высказано предложение о необходимости тщательной очистки металла от примесей и его прессования. Уже тогда было замечено, что высокая температура плавления чистой платины (1769°С), недостижимая в то время, частично препятствует практическому использованию металла. Начались исследования по разработке методов отделения платины от ранее неизвестных металлических примесей — иридия, осмия, палладия, родия, рутения¹. Для этого платину сплавляли с мышьяком и поташем (1775), фосфором (1792), свинцом (1815) и т. п. Интересные химико-аналитические опыты по изучению свойств платины проводились в России А. А. Мусиным-Пушкиным (1807), И. И. Варвинским (1822), В. В. Любарским (1823) и др.; они проводились также в Берлине, Вене и Париже. Положительные результаты были достигнуты в Лондоне У. Волластоном (1766—1828), который, однако, держал их в секрете и опубликовал лишь в последний год жизни [3, с. 20; 4, с. 1].

¹ Иридий и осмий были открыты английским химиком С. Теннантом (1803—1804), палладий и родий (в те же годы) его соотечественником У. Волластоном, рутений — русским ученым К. К. Клаусом (1844).