

К 150-летию со дня рождения Д. И. Менделеева

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ И СПЕКТРОСКОПИЯ

М. А. ЕЛЫШЕВИЧ, Т. С. ПРОТЬКО (Минск)

Пути развития химии и физики во второй половине XIX и начале XX вв. были теснейшим образом взаимосвязаны. Разработанный на основе физических исследований метод спектрального анализа получил широкое распространение в химии. С его помощью были открыты многие новые химические элементы, накоплен огромный экспериментальный материал о линейчатых спектрах элементов; установление закономерностей в таких спектрах впоследствии сыграло важную роль в развитии физического учения о строении атома, в создании квантовой теории атомных систем. В свою очередь, открытие Д. И. Менделеевым периодического закона химических элементов способствовало формированию этого учения и разработке теоретических основ спектроскопии [1].

Представляют большой интерес взгляды Д. И. Менделеева на спектроскопию и ее значение для химии. В своих трудах он дает высокую оценку спектральным исследованиям. Их результаты часто используются Менделеевым в качестве аргументов, подтверждающих некоторые выдвинутые им положения. Вместе с тем, отношение Менделеева к попыткам применить отдельные положения спектроскопии для объяснения химических явлений было достаточно сложным и весьма осторожным в последние годы его жизни. Для характеристики взглядов Менделеева на спектроскопию и ее возможности и особенно для понимания эволюции этих взглядов необходимо обратиться к истории спектроскопии.

Развитие спектроскопии во второй половине XIX в.

Можно указать два периода в развитии спектроскопии. Первый начинается со времени открытия в 1666 г. И. Ньютоном разложения белого света в спектр и заканчивается в 1913 г., второй начинается с 1913 г. введением Н. Бором в спектроскопию квантовых представлений и продолжается до настоящего времени. В первый период спектроскопия развивалась в основном как эмпирическая наука, предположения о взаимосвязи между спектрами и строением вещества имели гипотетический характер; во второй они обрели теоретическую основу в виде квантовой теории¹.

Эмпирический период можно подразделить на три этапа. На первых двух развитие спектроскопии основывалось на достижениях физики, связанных с оптическими исследованиями, на третьем — оно определялось в первую очередь развитием химической науки.

Первый этап в развитии спектроскопии, начавшийся с открытия Ньютона, продолжался до начала XIX в. Ньютон и вслед за ним дру-

¹ Такая периодизация выглядит вполне естественной, если учесть характерные для этих периодов особенности спектроскопических исследований (см. подробнее [2]).

гие ученые, в том числе и М. В. Ломоносов, наблюдали сплошные спектры испускания в видимой области. На рубеже XVIII и XIX вв. область спектральных исследований значительно расширилась: были открыты сначала инфракрасные, а затем ультрафиолетовые лучи. Дискретные спектры, однако, еще не были известны.

Второй этап развития спектроскопии, с начала XIX в. до 1859 г., был связан с открытием и изучением дискретных спектров поглощения и испускания. В 1802 г. У. Волластон впервые наблюдал темные линии в солнечном спектре, определенные им как «границы цветов». Основная заслуга открытия дискретных спектров принадлежит И. Фраунгоферу, который в 1814 г. обнаружил в спектре Солнца темные линии — линии поглощения, получившие впоследствии название фраунгоферовых. Наиболее интенсивные линии он обозначил латинскими буквами B, D, F, H, K, L и др. Длины волн этих линий были измерены уже самим Фраунгофером, применившим для исследования спектров наряду с призмами дифракционные решетки. Он наблюдал темные линии также в спектрах звезд и планет. Им были обнаружены и светлые линии — линии испускания в спектрах пламен и искр. Вслед за Фраунгофером ряд ученых исследовали спектры испускания и поглощения различных источников света, в особенности пламен.

Третий этап в развитии спектроскопии (с 1859 по 1913 г.) связан с открытием и разработкой физиком Г. Кирхгофом и химиком Р. Бунзеном в 1859—1861 гг. нового метода исследования — спектрального анализа. Они установили, что каждый химический элемент обладает своим спектром, содержащим линии, характерные именно для данного элемента, не повторяющиеся в спектрах других элементов. Линии оптического спектра химического элемента являлись, таким образом, неизменным и характерным признаком элемента, постоянным его свойством².

Начало третьего этапа характеризуется интенсивным применением спектрального анализа в химии. В 1861 г. Бунзен и Кирхгоф открыли два щелочных металла — цезий и рубидий, В. Крукс в 1862 г. (по ярко-зеленой линии в спектре сернокислотного «ила») открыл таллий. В 1863 г. Ф. Рейх и Т. Рихтер обнаружили индий (по синей линии в спектре цинковой обманки).

Посредством спектрального метода был обнаружен гелий — сначала в спектрах солнечных протуберанцев (1868 г.), а затем на Земле (1895 г.) [6]. Были подробно изучены также линейчатые спектры как ранее известных, так и вновь открытых химических элементов.

На основе обширного экспериментального материала, полученного при спектральных исследованиях, были сделаны первые теоретические обобщения, развитие которых осуществлялось в двух направлениях. С одной стороны, уже в 60-х годах начался поиск взаимосвязи между спектрами различных элементов и другими характеристиками этих элементов, в первую очередь их атомными весами. С другой стороны, начиная с 80-х годов, были установлены определенные закономерности в расположении линий в спектре данного элемента. Первое направление развивалось в основном химиками, второе — физиками.

В 1864—1870 гг. в результате детального изучения спектров щелочных, щелочноземельных металлов, галогенов и некоторых других элементов химик П. Э. Лекок де Буабодран попытался установить количественное соотношение между спектральными свойствами и атомными весами [7—9]. Он предлагал при сравнении спектров сходных по химическим свойствам элементов принимать во внимание изменение по-

² Подробный исторический анализ первого и второго этапов в развитии спектроскопии содержится в работах [3, 4]. Разбор работ Кирхгофа и Бунзена дан в [3], а также в [5, с. 209—213].

ложения центра группы близлежащих линий, а не самих линий. В этом случае возрастание средней длины волны группы линий оказывалось пропорциональным увеличению атомного веса. Аналогичные наблюдения были сделаны в 1871 г. Л. Тростом и П. Отфеем, указавшими на сходство спектров В, С, Si, Ti и Zr, а также А. Дитте, сравнившим спектры S, Se и Te [7, с. 22].

В 60-е и последующие годы XIX в. большое количество работ было посвящено также исследованию зависимости спектров от состава вещества, его физических характеристик. В популярной в начале XX в. книге английского физика В. Ветгэма «Современное развитие физики» давалась оценка результатов таких исследований: «...лабораторные опыты показали, что спектральные линии изменяют свой характер с изменением физических условий опыта. Сначала думали, что светящиеся газы дают только светлые тонкие линии. Теперь доказано, что эти линии можно сделать более широкими и менее резкими, увеличив давление или плотность газа, причем в некоторых случаях можно получить одновременно и смещение их... Спектры элементов, как давно было известно, зависят от температуры, так как спектр вольтовой дуги часто отличается от спектра, какой дает прерывающаяся искра, и ни один из них не совпадает со спектром раскаленных паров, образующихся в пламени газовой горелки. Наконец, более недавние опыты показали, что следы примесей могут значительно изменять спектр, причем в некоторых случаях присутствие одного вещества совершенно маскирует спектр другого» [10, с. 252—253].

Развитие второго направления — установление закономерностей в расположении спектральных линий данного элемента — началось с открытия серий в спектрах водорода и щелочных металлов. В 1885 г. И. Бальмер показал, что длины волн линий спектральной серии водорода, особенно хорошо наблюдавшейся в спектрах некоторых звезд, могут быть с очень большой точностью представлены общей формулой (серия Бальмера). В 1890—1895 гг. формулы для спектральных серий различных элементов были найдены Г. Кайзером, К. Рунге и Ф. Пашеном [2, с. 33]. Дальнейшее обобщение этих сериальных формул привело к установлению В. Ритцем в 1908 г. комбинационного принципа, физический смысл которого, как и отдельных сериальных формул, оставался, однако, совершенно неясным. Этот смысл был раскрыт в 1913 г. Н. Бором в его квантовой теории атома. С этого времени и начался второй, теоретический период развития спектроскопии.

Взгляды Менделеева на спектроскопию складывались в основном под влиянием успешного развития эмпирической спектроскопии.

Д. И. Менделеев и эмпирическая спектроскопия

Оценки Менделеевым эмпирической спектроскопии основывались на глубоком знании и понимании им ее достижений и специфических особенностей. Особенно отчетливо это проявилось при его работе над последовательными изданиями «Основ химии» [11—17].

Изложение возможностей, основных положений спектрального анализа и достигнутых с его помощью результатов Менделеев в первом издании книги начинает с вопроса о том, как можно различать калий и натрий, химическое сходство между которыми велико. Менделеев указывает, что самым надежным и простым способом в подобных случаях является исследование спектров изучаемых веществ, поскольку «ни одна черта (т. е. линия.— Авт.) спектров хорошо исследованных простых тел не совпадает с чертами других простых тел» [12, с. 82].

Особое внимание Менделеев уделяет вопросу получения спектров. Он подробно описывает устройство простейших «спектральных приборов» (приборов, с помощью которых можно получить спектр), методи-

ку спектральных измерений, приводит данные для длин волн наиболее интенсивных спектральных линий водорода, натрия, лития, некоторых других металлов. Желая содействовать более глубокому внедрению в химию методов спектрального анализа, Менделеев (особенно подробно — в первых четырех изданиях «Основ химии») останавливается на широких возможностях его использования в этой науке: «Так посредством спектра поглощения можно отличить и отделить диимий от лантана, с ним вместе встречающегося и весьма сходного; посредством особого спектра поглощения открыт в последнее время в цирконах новый элемент жаргоний; спектрами поглощений есть возможность определить изменение в природе жидкости, когда она ничего не выделяет из своей среды; ими же удалось воспользоваться для разделения некоторых органических веществ друг от друга и т. д.» [12, с. 88]³.

Менделеев отмечает, что «история применения спектральных методов в химии не длинна. Гладстону в 1856 г. наука обязана указанием на спектральный снаряд как на средство для химических исследований, а все применения прибора для этой цели принадлежат почти исключительно к последним годам» [12, с. 88–89]. Он подчеркивает, что с помощью спектрального анализа в химии уже получены значительные результаты: «Посредством такого рода исследований Бунзен открыл два новых простых тела из группы щелочных металлов и тем же способом впоследствии Лами и Крукс открыли еще один металл, таллий, а позже тем же путем был открыт индий. Открытые этим способом рубидий и цезий чрезвычайно сходны с натрием и калием...» [12, с. 88].

В спектральных методах Менделеева привлекает прежде всего сравнительная простота и высокая точность измерений, что особенно важно «для открытия элементов в веществах природы». Стараясь привлечь внимание читателя к этому вопросу, Менделеев в каждом последующем издании все более подробно останавливается на этих преимуществах спектрального анализа. В четвертом издании «Основ химии» он четко формулирует причины, которые, на его взгляд, делают это преимущество очевидным:

«1. Элементы в своих спектрах отличаются друг от друга часто чрезвычайно резко, хотя бы имели много сходства в химических реакциях. Такие сходные элементы, как щелочные, легко и резко отличаются друг от друга своими спектрами. Поэтому смесь сходных элементов, трудно разделяемая реакциями, узнается при спектральном исследовании с удобством...

2. Для спектрального исследования достаточно такого малого количества вещества, какое до сих пор ни при каком другом роде исследований не может служить для точных наблюдений» [14, с. 606]. В примечаниях Менделеев указывает на открытие Лекоком де Буабодраном галлия (с помощью спектральных исследований), содержание которого в руде цинковой обманки — «менее миллионной доли».

Менделеев внимательно следил за всеми публикациями, посвященными разработке спектрального анализа и его применению в химии. В последующие издания «Основ химии» он считал нужным вносить дополнения и изменения, связанные с новейшими достижениями в этой области. Так, уже в третьем издании он расширил таблицу значений длин волн спектральных линий и подробно рассмотрел, основываясь на работах Лекока де Буабодрана 1874 г., новые экспериментальные методы спектральных исследований. В четвертое издание включено описание прибора, с помощью которого можно наблюдать спектр не от пламени, как это делалось раньше, а от искры, проходящей через исследуемый раствор.

³ Во втором издании Менделеев убирает ту часть фразы, где говорится об открытии жаргония, которое оказалось ложным [13, с. 85].

Значительные дополнения и некоторые изменения в раздел о спектральных исследованиях внес Менделеев в пятое издание «Основ химии». Он еще расширил таблицу спектральных линий и составил к ней комментарий, привел несколько рисунков спектров поглощения и испускания. Часть материала (как и во всей книге) была перенесена в примечания и при этом дополнена рассмотрением явлений смещения спектральных линий (из-за эффекта Доплера). Впервые упоминается о линии гелия и говорится о возможности открытия «простого тела, которому свойственен спектр гелия» [14, с. 413]. Здесь приводится портрет Кирхгофа, о работах которого Менделеев пишет: «...значительные успехи всех спектральных исследований ведут начало от исследований Кирхгофа (1859 г.) над отношением между спектрами поглощения и спектрами светящихся, накаливаемых газов» [15, с. 411].

В шестом издании говорится уже о формуле Бальмера для спектра водорода, а в седьмом упоминаются также работы Ридберга, Кайзера и Рунге и других о закономерностях в спектрах сходных элементов.

В восьмом издании в дополнениях Менделеев делает краткий, но очень содержательный обзор наиболее важных спектроскопических достижений. Краткость изложения Менделеев объясняет в предисловии: «...из громадного количества ежегодно вновь являющихся исследований надлежало (не умножая объем книги, что важно для начинающих) выбрать все существеннейшее и высказать свое к нему отношение» [17, с. V]. Заметим, что к числу важнейших вопросов спектроскопии Менделеев относит прежде всего те, которые касаются описания различных методик (способы «показания обратимости спектра» Бунзена и А. И. Садовского⁴, способ наблюдения спектров поглощения), приборов и приспособлений (например, приспособления, предложенного Лекоком де Буабодраном для наблюдения спектра раствора), а также полученных при их помощи результатов, касающихся спектров отдельных простых тел и их соединений (таблицы значений длин волн, рисунки спектров).

Менделеев уделяет особое внимание результатам спектральных исследований химического состава небесных тел — Солнца, метеоритов, звезд. Уже в первом издании «Основ химии» он пишет, что при помощи спектрального анализа удалось установить наличие на небесных телах некоторых «...из простых тел, известных нам с достоверностью на земле. Особенно ясно узнали присутствие натрия и водорода и их значительное распространение во вселенной... Это обстоятельство имеет не только общий интерес в естествознании, но и в чисто химическом отношении представляет одно из важных доказательств для утверждения понятия о простых телах как таких видоизменения материи, которые свойственны не только земной поверхности, но и всей вселенной» [12, с. 87].

Особенно много внимания уделяет Менделеев результатам астрофизических исследований в восьмом издании, поскольку «великий интерес и обширность астрофизических определений, касающихся солнца, комет, звезд, туманностей и т. п., делает эту новую область естествознания весьма важною...» [17, с. 592].

Отмечая, что «наиболее важным астрофизическим данным со времени Цёльнера⁵ стало ныне смещение спектральных линий» [17, с. 592], Менделеев подробно рассматривает физический смысл этого явления. О глубоком понимании Менделеевым рассматриваемого вопроса свидетельствуют также ссылки на результаты специальных работ, в которых по смещениям спектральных линий были определены скорости движения звезд.

⁴ Александр Иванович Садовский (1859—1921) — известный русский физик, автор первых в мире работ по вращающему действию поляризованного света.

⁵ Иоганн Карл Фридрих Цёльнер (1834—1882) — немецкий астроном, основоположник современной астрофотометрии. Одним из первых наблюдал спектр солнечных протуберанцев.

Отдавая должное возможностям спектральных методов, называя их «новым сильным орудием химии», Менделеев указывал, однако, на необходимость «быть осторожным», делая по спектрам заключения об элементах [17, с. 592]. Он подчеркивал, что в первую очередь это обусловлено несовершенством экспериментальных методик, при которых «одно и то же вещество при разных температурах дает различные спектры». Кроме того, «нет никакого повода думать, что спектр сложного тела равен сумме спектров его элементов, то есть надо полагать, что каждому сложному телу, не разложившемуся в жару, свойственен свой спектр» [17, с. 227]. Менделеев четко формулирует причины, которые, по его мнению, мешают однозначно связать спектральные линии со свойствами элементов. Во-первых, при высоких температурах, при которых происходит получение спектра, «...мы не всегда можем быть уверены в тех изменениях, которые происходят в распределении атомов. Во-вторых, опыт ясно показывает, что спектры газов и паров иногда сильно изменяются (некоторые линии исчезают, другие появляются, а яркость или сила, резкость и ширина отдельных линий терпят сильные изменения), смотря по температуре, относительной (парциальной) упругости или плотности, действию магнитного поля и т. п. (например, в гейслеровой трубке с азотом, кислородом и др. на аноде и катоде спектры наблюдаются различные)» [17, с. 593].

Следует отметить, что глубокое знание Менделеевым недостатков спектральных методик было основано отчасти и на личном опыте. В научном архиве Менделеева сохранились его записи в дневниках и рабочих тетрадях, из которых следует, что в 1863–1879 гг. Менделеев лично занимался спектральными наблюдениями. А. А. Макареня [18] приводит данные о том, что в 1863 г. Менделеев производил наблюдения на спектроскопе, причем его особенно интересовало «сопоставление спектров»; из записи, сделанной в рабочей тетради, видно, что в декабре 1871 г. Менделеев работал на спектроскопе, взятом у Ф. Ф. Петрушевича, по-видимому, с целью обнаружить новые элементы, свойства которых он пытался предсказать [18, с. 60–61].

Обращая внимание на несовершенство спектральных методик, Менделеев тем не менее считал сами методы спектроскопии пригодными для исследования атомов и молекул: «Однако во всяком случае спектры делают видимыми многое не только на отдельных громадных мирах, таких, как звезды, но в безгранично мелких мирах, таких, как частицы, и разработка в этой области обещает многое выяснить в области атомов и частиц» [16, с. 413; 17, с. 593]. Менделеев, таким образом, предвидел будущие успехи спектроскопии в исследовании атомно-молекулярных явлений. Это тем более удивительно, что само предвидение основывалось на результатах эмпирической спектроскопии: теоретические выводы из спектральных исследований Менделеева не всегда удовлетворяли.

Д. И. Менделеев о теоретических выводах из спектральных исследований

В конце XIX в. в развитии фундаментальных химических представлений определенную роль играли теоретические выводы, сделанные на базе спектральных исследований. Как мы уже отмечали, первые теоретические обобщения в спектроскопии состояли в установлении закономерностей в спектрах. Особое внимание Менделеев уделял закономерностям, найденным в результате сравнения спектров различных веществ, и связи таких закономерностей с периодическим законом.

Уже в первом издании «Основ химии» «самым интересным вопросом в отношении спектральных исследований» Менделеев называет «открытие законной зависимости между атомным составом и весом светяще-

гося вещества и длиной волн лучей, ему свойственных» [12, с. 89]. Менделеев указывает далее на конкретные исследования, посвященные этому вопросу. Он ссылается на работы А. Мичерлиха (1864 г.) и Лекока де Буабодрана (1869 г.), заметивших «известное соотношение между изменением состава и спектральных линий»⁶.

Лекок де Буабодран в упоминаемой Менделеевым работе установил достаточно четкую закономерность изменения спектров металлов с ростом атомного веса: чем тяжелее металл, тем более сдвигается его спектр в длинноволновую область. Объяснение установленной закономерности он строил на основе механической модели происхождения спектров: «...молекулы, которые колеблются, давая свет, имеют изохронные периоды колебаний, поэтому они дают линии с длинами волн, определенными и постоянными для каждого вещества... Сила, которая стремится вернуть молекулу к центру ее движения, есть реакция эфира — реакция, постоянная для одной и той же скорости и массы молекулы, но которая меняется при изменении соотношения масс эфира и молекулы... В этом случае более тяжелая молекула будет возвращаться к своему центру равновесия с меньшей энергией, чем другая, и, следовательно, она затратит больше времени на колебание вокруг этой точки, и ее длина волны будет больше» (цит. по [7, с. 23]).

Несмотря на общую, весьма сдержанную оценку Менделеевым этой работы («Впрочем, эти, как и многие другие стороны спектральных исследований, требуют еще многочисленных и точных наблюдений для того, чтобы привести к ясным выводам» [12, с. 89]), он вначале видит в теоретических обобщениях результатов спектральных исследований химических элементов один из возможных способов познания природы материи. В конце раздела о спектральных исследованиях первого издания «Основ химии» он пишет: «Обстоятельства, принимающие участие в спектральных явлениях, до сих пор еще изучены недостаточно полно, но уже и тот запас данных, какой существует нынче, указывает на важное значение этого рода исследований. Они приобретают тем большее значение, что при них вещество действует своими мельчайшими частицами и притом не изменяясь химически. Если природа материи будет более постигнута, чем ныне, то это непременно свершится при изучении не только таких явлений, каковы химические, где она меняется, но также, и вероятно преимущественно, при помощи явлений, подобных спектральным, где существо материи не изменяется, а между тем частицы и атомы вещества оказывают разнообразные отношения» [12, с. 89]. В четвертом издании «Основ химии» последняя фраза была дополнена: «...разнообразные отношения, находящиеся в связи с основными качествами материи» [14, с. 609]. Этим дополнением Менделеев как бы подчеркивает принципиальное значение спектроскопии в исследовании природы материи.

В последующих изданиях «Основ химии», докладах, статьях Менделеев становится более сдержанным при оценке возможностей познания структуры материи, исходящих из спектроскопических исследований. В «Основах химии», начиная с пятого издания, уже отсутствуют предположения о том, как будет постигнута природа материи. Менделеев высказывается весьма кратко: «Можно надеяться, что с течением времени спектроскопические исследования уяснят некоторые стороны теоретических (философских) требований химии, но до сих пор все, что сделано в этом отношении, можно считать лишь попытками, еще не давшими вполне твердых выводов» [17, с. 593].

Причину сдержанности Менделеева при оценке возможностей спектроскопии в познании «природы материи» можно найти в его известной

⁶ Менделеев внимательно следил за работами Лекока де Буабодрана, включая в последующие издания «Основ химии» ссылки на полученные им новые результаты.

лекции, прочитанной 23 мая 1889 г. в Лондонском химическом обществе (Фарадеевское чтение).

Останавливаясь на возможностях, которые возникают перед исследователями в связи с открытием периодического закона, Менделеев резко отрицательно отзываясь о привлечении периодического закона и данных спектроскопии к отысканию «единой первичной материи»⁷. Он подробно анализирует историю возникновения представлений о «единой материи», отмечая, «что всем — недостаточно выработанным, новым и неуясненным, от неизученных редких металлов до едва видимых туманностей неба, стали пользоваться для оправдания идеи. Является ли спектральный анализ, как новое сильное орудие химии, тотчас к нему прививают идею первичной материи» [19, с. 219]. Далее Менделеев замечает, что, когда выявляется недостаточность спектроскопии для обоснования идеи, то эту недостаточность пытаются компенсировать привлечением периодической законности. Менделеев, однако, считал связь спектроскопии с периодическим законом еще недостаточно исследованной для того, чтобы «делать столь принципиальные выводы. Позже, в 1902 г., Менделеев следующим образом определит характер этой связи: «Во всех подобных сопоставлениях виден зачаток понимания связи между атомными весами, химическими аналогиями и положениями спектральных линий простых тел, но, по моему мнению, еще не видно точных закономерностей, которые управляют зависимостью указанных предметов, а видно только отражение периодического закона» [16, с. 413].

Слово «отражение» для определения взаимосвязи периодического закона и спектроскопии Менделеев употребил не случайно. Оно наиболее четко выражает его отношение к различию объектов материального мира, изучаемых спектроскопией, и объектов, подчиняющихся периодическому закону. Предметом спектральных исследований он считал реальные (физические) тела, которые по своему химическому составу бывают простыми и сложными. Каждое простое и сложное тело имеет свой спектр, при этом «нет никакого повода думать, что спектр сложного тела равен сумме спектров его элементов». Спектральные закономерности являются свойством простых тел, они связаны определенным образом со свойствами элементов, только поскольк элементы образуют реальные тела. Периодический закон, напротив, «...выражает свойства элементов, а не простых тел» [17, с. 616].

И в то же время Менделеев не отрицал возможности существования взаимосвязи периодического закона с «первичной материей». К этому вопросу Менделеев, по его собственным высказываниям, по-разному относился как философ и как естествоиспытатель: «...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. Поэтому как философ я с большим вниманием присматриваюсь ко всякой попытке показать сложность химических элементов. Но как естествоиспытатель я вижу тщетность всех попыток...» [20, с. 448]. В последнем прижизненном издании «Основ химии», выражая «мое личное мнение о сложении простых тел из воображаемой

⁷ В 1816 г. английским врачом У. Праутом была выдвинута гипотеза о существовании первичной материи — «протила», из которой якобы состоят атомы всех элементов. Гипотеза Праута получила дальнейшее развитие в виде гипотезы о сложности химических элементов. Попытки найти обоснование этой гипотезы с помощью спектральных исследований предпринимались Н. Локьером (1879—1882 гг.) и У. Круксом (1886 г.). Менделеев был хорошо знаком с трудами Локьера и придавал им большое значение. В восьмом издании «Основ химии» Менделеев неоднократно ссылается на результаты, полученные Локьером при его исследованиях спектров звезд и Солида, изменения спектра кальция с температурой и др.

первичной материи», Менделеев выскажется несколько неопределенно: «Отрицать его (сложение.— *Авт.*) я не могу, но признавать его еще более для меня невозможно...» [17, с. 619].

Вместе с тем, в конце 80-х годов Менделеев был противником использования спектроскопии для нахождения «первичной материи» и определения ее связи с периодическим законом. Он считает, что «Мысль о том, что из прекрасных наблюдений Локьера над спектральными линиями железа в солнечной атмосфере можно выводить доказательство о сложности этого элемента, основывается, очевидно, на некотором недоразумении...»⁸ [19, с. 220]. В пятом издании «Основ химии», ссылаясь на результаты обзорной работы И. А. Клейбера [21], Менделеев делает вывод, что «...доводы Локьера о разлагаемости простых тел оказываются, таким образом, не в пользу учения об единой общей материи, а должны служить в пользу дальнейшей разработки спектроскопических данных» [15, с. 414]. Существенно, что именно «разработка спектроскопических данных» сыграла важную роль в создании квантовой теории атома и теории атомных спектров, объяснивших и «разлагаемость простых тел».

Отсутствие теории атомных спектров отразилось и на взглядах Менделеева на природу спектров: «Представляя себе, что газовые частицы находятся в постоянном движении, быстрота которого зависит от температуры, должно допустить, что они часто ударяются друг о друга, отскакивают, и через то сообщают друг другу и предполагаемому эфиру особые движения, выражающиеся в световых явлениях. Повышение температуры газа и уплотнение его должны влиять на столкновение частиц и на происходящие от того световые движения, и это может составить причину различия спектров в указанных обстоятельствах» [14, с. 605—606]. И далее: «Спектр одного и того же вещества может быть различным образом развит, смотря по температуре, количеству вещества и степени разложения». Он дает следующую общую характеристику происхождения спектров: «Современное состояние вопроса о спектрах может быть, по моему мнению, выражено таким образом: спектральные явления определяются частицами, а не атомами, то есть частицы металла натрия, а не одни по себе атомы натрия производят тот род колебаний, который выражается в спектре натрия. Где нет свободного металла натрия — нет и его спектра. Прежде думали именно, что атомы элементов производят соответственные колебания» [14, с. 608].

Следует отметить, что Менделеев некоторое время колебался в том, только ли молекулами определяются спектральные явления. Отголоски этих колебаний нашли отражение и в тексте «Основ химии». Так, в четвертом издании, подчеркивая, что спектральные явления определяются частицами (молекулами), а не атомами (см. приведенную выше цитату), он далее пишет, что «по мере диссоциации, происходящей от возвышения температуры, спектры соединений убавляются в яркости, а резкие, из линий состоящие спектры элементов или их атомов, а не сложных частиц, начинают брать верх» [14, с. 608]. Здесь Менделеев вплотную подходит к правильному пониманию происхождения линейчатых спектров элементов как атомных и их отличия от молекулярных. Впоследствии, однако, он останавливается на предположении, что спектральные явления определяются только молекулами простых или сложных тел, а не атомами. Менделеев опускает из текста последующих изданий «сомнительные» идеи, касающиеся атомной природы ли-

⁸ В пятом издании «Основ химии» [15, с. 414] Менделеев подверг критике предположение Локьера о разложении на Солнце железа на два элемента, сделанное на основе наблюдений за смещением двух совокупностей спектральных линий железа (соответствующих, как мы теперь знаем, нейтральным и ионизованным атомам железа). В нашем современном понимании превращение нейтрального атома в ион не есть разложение элементов, и Менделеев был по существу прав.

нейчатых спектров. В последнем, восьмом издании «Основ химии» он пишет: «Где нет свободных частиц металла натрия — нет и его спектра, хотя бы были его атомы» [17, с. 227].

Менделеев правильно рассматривал линейчатые спектры как характеристику простых тел, однако приписывал такие спектры свободным молекулам этих тел, а не их атомам. В частности, в случае водорода, кислорода, азота, фтора и других газов — двухатомным молекулам этих газов (см. таблицу в [17, с. 590]).

Существенно, что взгляды Менделеева на природу спектров были основаны на представлениях молекулярно-кинетической теории газов, горячим сторонником которой он был. Весьма интересно, что эти взгляды близко совпадают с тем, что высказывал Максвелл по данному вопросу в 1875 г. в статье «Атом», помещенной в Британской энциклопедии: «Мы можем, следовательно, рассматривать яркие линии спектра газа как результат колебаний, совершаемых молекулами в то время, как они описывают свободные пути. Когда две молекулы после соударения отделяются одна от другой, то каждая из них находится в состоянии колебания, происходящего от неодинакового действия на различные части этой молекулы во время соударения. Поэтому хотя центр массы молекулы, описывающей свободный путь, движется с равномерной скоростью, части молекулы имеют колебательное движение по отношению к центру массы всей молекулы, и испускаемый свет и есть это возмущение светонесущей среды, сообщаемое ей колеблющимися молекулами» [22, с. 142]⁹.

В своих трудах Менделеев не указывал, с какими конкретно работами великого английского физика он знаком. Вместе с тем он неоднократно упоминал имя Максвелла, особенно тогда, когда речь шла о молекулярно-кинетической теории. Это свидетельствует о том, что Менделеев был хорошо знаком с основными работами Максвелла по молекулярно-кинетической теории газов. «Перед глазами исследователей, и особенно перед Максвелом (Максвеллом.— Авт.), как в Божественной Комедии перед Дантом, в невидимой массе газов стали столь очевидными быстрые движения, столкновения и удары газовых частиц, что оказалось почти возможным сосчитать эти удары и уловить многие особенности столкновений. Этот вид невидимых движений можно тотчас сделать очевидным, демонстрируя разность быстроты проникновения через пористые стенки легких, быстро несущихся частиц водорода и более тяжелых, медленных частиц воздуха» [24, с. 529—530].

Молекулярно-кинетические идеи способствовали формированию у Менделеева четкого представления о характере и специфических особенностях изучаемых в химии явлений, их отличии от физических. Так, в разделе, посвященном молекулярной физике, уже упоминавшейся статьи «Атом» Максвелл следующим образом характеризовал физические явления: «Мы начнем с допущения, что тела составлены из частей, что каждая из этих частей способна к движению и что эти части действуют одна на другую способом, совместимым с принципом сохранения энергии... Мы не делаем никаких предположений относительно природы этих малых частей — все ли они одинаковой величины или нет. Мы даже не приписываем ни протяжения, ни формы» [22, с. 128]. Характерные особенности изменения в истинном смысле слова наступают тогда, когда изменяются частицы, когда атомы внутри частицы принимают иное положение или иную форму движения (метамерность), когда число атомов, образующих частицу, переменяется (полимерность) или

⁹ Заметим также, что статья «Вещество» [23], написанная Менделеевым для энциклопедического словаря Брокгауза и Ефрона, во многом перекликается с этой статьей Максвелла.

когда атомы распределяются в новые частицы, не тождественные с прежними (химические превращения: соединения, распадения, двойное разложение)» [11, с. 487]. Иными словами, химические явления можно представить как внутримолекулярные превращения, учитывающие качественные особенности атомов и молекул. Следовательно, хотя в спектрах и отражаются качественные особенности ответственных за их возникновение молекул, для изучения природы атомов спектральные методы еще не могут быть использованы. «Считаю полезным обратить внимание на то: 1) что понятие о простых телах и элементах во всех отношениях стоит тверже, чем какие-то ни было выводы, спектроскопами получаемые; 2) (что) это сравнительно молодое учение о спектрах простых тел есть не что иное, как плод химического учения о простых телах и 3) что для спектральных явлений, кроме закона Кирхгофа, еще не явилось никаких обобщений, могущих дозволить предсказания, тогда как понятие о простых телах уже доросло до этого состояния» [15, с. 414].

Вместе с тем Менделеев предвидел возможность существенного влияния спектроскопии на теоретические представления химии. В том же пятом издании «Основ химии» он далее писал: «Когда же, развиваясь, спектральное учение достигнет до полноты химических учений, тогда, может быть, современные понятия должны будут претерпеть глубокие изменения и усовершенствования» [15, с. 414]. Это предположение Менделеева оправдалось. Сейчас спектроскопия превратилась в науку со своими твердо установленными закономерностями, основанными на квантовой теории, науку, позволяющую глубоко понять важные для химии особенности строения атомов и молекул.

Литература

1. Ельяшевич М. А. Периодический закон Д. И. Менделеева, спектры и строение атома. (К истории физической интерпретации Периодической системы элементов).— Успехи физ. наук, 1970, т. 100, вып. 1, с. 5.
2. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: ГИФМЛ, 1962.
3. Меншуткин Б. Н. Краткий очерк истории открытия спектрального анализа.— В кн.: Смолеговский А. М., Соловьев Ю. И. Борис Николаевич Меншуткин. М.: Наука, 1983.
4. Kayser H. Handbuch der Spectroscopie. Bd 1. Leipzig, 1900.
5. Меншуткин Б. Н. Химия и пути ее развития. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1937.
6. Трифонов Д. Н., Трифонов В. Д. Как были открыты химические элементы. М.: Просвещение, 1980.
7. Дмитриев И. С. Теоретические исследования. П. Э. Лекок де Буабодрана по классификации химических элементов и систематике спектров.— В кн.: Учение о периодичности. История и современность. М.: Наука, 1981.
8. Кедров Б. М. Открытие галлия—первое химическое открытие нового типа (Д. И. Менделеев и П. Э. Лекок де Буабодран).— В кн.: Прогнозирование в учении о периодичности. М.: Наука, 1976.
9. Кедров Б. М. Прогнозы Д. И. Менделеева в атомистике. Неизвестные элементы. М.: Атомиздат, 1977.
10. Ветгэм В. Современное развитие физики. Изд. 2-е. Одесса: Матезис, 1912.
11. Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 1-е. Ч. 1. Спб., 1869 (Соч. Т. 13. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1949).
12. Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 1-е. Ч. 2. Спб., 1871 (Соч. Т. 14).
13. Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 2-е. Ч. 2. Спб., 1873.
14. Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 4-е. Спб., 1882.
15. Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 5-е. Спб., 1889.
16. Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 7-е. Спб., 1902.
17. Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 8-е. Спб., 1906.
18. Макареня А. А. Д. И. Менделеев о радиоактивности и сложности элементов. Изд. 3-е. М.: Атомиздат, 1975.
19. Менделеев Д. И. Периодическая законность химических элементов. (Фарадеевское чтение в Лондонском химическом обществе).— В кн.: Д. И. Менделеев. Периодический закон. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
20. Менделеев Д. И. Золото из серебра.— В кн.: Д. И. Менделеев. Периодический закон.
21. Клейбер Н. А. О химическом составе небесных тел.— ЖРФХО, 1885, т. XVII, отд. II, вып. 4, с. 147.

22. *Максвелл Д. К.* Атом.— В кн.: Джеймс Клерк Максвелл. Статьи и речи. М.: Наука, 1968.
23. *Менделеев Д. И.* Вещество.— В кн.: Д. И. Менделеев. Периодический закон. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
24. *Менделеев Д. И.* Попытка приложения к химии одного из начал естественной философии Ньютона.— В кн.: Д. И. Менделеев. Периодический закон.

D. I. MENDELEEV AND SPECTROSCOPY

M. A. ELYASHEVICH, T. S. PROT'KO

Mendeleev's opinions on spectroscopy and its importance for chemistry are considered. The development of spectroscopy in the second half of the 19th century is shortly described. Mendeleev's estimations of the empirical spectroscopy achievements and of the theoretical inferences from spectral research are discussed. A special attention is paid to Mendeleev's statements on spectroscopy in the successive editions of «Principles of Chemistry».