

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

## ОТНОШЕНИЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА К ИСКЛЮЧЕНИЯМ ИЗ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

А. Н. ВЯЛЬЦЕВ

Исключения, о которых идет речь, суть известные нарушения в монотонном возрастании атомного веса от элемента к элементу в периодической системе, приходящиеся на пары аргон — калий, кобальт — никель и теллур — йод. Напомним современные значения атомных весов шести названных элементов (по углеродной шкале) и порядковые номера этих элементов:

$$\begin{array}{lll} {}_{18}\text{Ar} = 39,948 & {}_{27}\text{Co} = 58,93 & {}_{52}\text{Te} = 127,60 \\ {}_{19}\text{K} = 39,098 & {}_{28}\text{Ni} = 58,70 & {}_{53}\text{I} = 126,90 \end{array}$$

К моменту, когда Менделеев обратился к систематике химических элементов, точность определения величин атомных весов большинства элементов была уже настолько высокой, что атомные веса пяти из шести интересующих нас элементов (аргон был открыт лишь в конце XIX в.) выражались лишь несколько менее точными значениями, чем в приведенном списке. Поэтому вторая и третья аномалии обнаружались в первых же вариантах периодической системы.

В первой публикации Менделеева по периодичности, имевшей вид отдельного листка с таблицей элементов без сопроводительного текста, вторая аномалия выделяется равенством  $\text{Ni} = \text{Co} = 59$  — единственным во всей таблице равенством такого рода (двойным), третья — знаком вопроса:  $\text{Te} = 128?$   $\text{I} = 127$  [1]. Но для Менделеева эти исключения не имели тогда того многозначительного смысла, какой они приобрели впоследствии, так как таблица содержала и другие аналогичные исключения, причем имевшие вид как равенства ( $\text{Rh} = 104,4$ ,  $\text{Ru} = 104,4$ ), так и обращения последовательности атомных весов, например  $\text{Hg} = 200$ ,  $\text{Au} = 197?$ , и все эти исключения естественно было объяснять ошибками измерения атомных весов или неполнотой знания о химических свойствах элементов. Все они, кроме первых двух, действительно нашли такое объяснение:

В первой же статье по периодичности (о ней было доложено в Русском химическом обществе на заседании 6 марта, по новому стилю — 18 марта 1869 г.) Менделеев наметил необходимые в соответствии с системой исправления атомных весов некоторых элементов. В частности, его замечания коснулись и пары теллур — йод. Выписав несколько групп элементов с монотонным изменением атомного веса в каждой, он заметил: «Только пай теллура оказывается выходящим из ряда, но легко может быть, что он определен неточно, и если мы примем вместо 128 для него атомный вес 126—124, то система будет совершенно точною» [2, с. 20]. В заключение статьи, подводя итоги сказанному, он повторил: «Величина атомного веса элемента иногда может быть исправлена, зная его аналогии. Так, пай Те должен быть не 128, а 123—126?» [2, с. 31].

Как видим, первой внимание Менделеева привлекла аномалия теллур — йод. Это понятно, поскольку она выражена сильнее, чем аномалия кобальт — никель.

Мы видим также, что Менделеев с самого начала усвоил взгляд на аномалию теллур — йод как на порождение погрешностей измерения. Мысли о том, что здесь действительно имеется отклонение от нормы, он не допускал. Это на всю жизнь станет для него принципом его общей установки. Установка эта в свою очередь явилась следствием его представления о периодической зависимости свойств от атомного веса как о законе природы. Он твердо и до конца следовал логической формуле: периодическая закономерность — закон; законы исключений не допускают; значит, любые отклонения в периодической системе суть лишь кажущиеся и случайные и вытекают из несовершенства наших способов получения исходных данных. Они будут исчезать по мере уточнения наших знаний о свойствах элементов.

Не только исправление атомного веса теллура, но и весь дух первой статьи Менделеева по периодичности не оставляет сомнений в том, что уже в период написания этой статьи, в конце февраля — начале марта 1869 г., он смотрел на открытую им закономерность как на безусловную, справедливую для всех элементов без исключения. В согласии с этим убеждением он тогда же начал называть эту закономерность законом («выставляемый мною закон» [2, с. 21]).

В ряде последующих работ Менделеева по периодичности — в статьях об атомном объеме простых тел [3, с. 32], о количестве кислорода в соляных окислах [4, с. 52], о месте церия в системе [5, с. 67], об естественной системе элементов [6, с. 76] — повторяется сочетание знаков первой таблицы  $Te=128?$ ,  $I=127$ . В 1871 г. в статье, написанной для «Анналов» Либиха, Менделеев внес намеченное изменение атомного веса теллура в таблицу, сопроводив его знаком вопроса:  $Te=125?$ ,  $I=127$  [7, с. 115].

Впоследствии, в 1899 г., в «Списке моих сочинений» эту последнюю работу Менделеев назвал «лучшим сводом моих взглядов и соображений о периодичности элементов». В ней содержатся также предсказания экабора, экаалюминия и экасилиция, но здесь они появились не впервые: впервые они появились в предыдущей статье, написанной в 1870 г. Другими словами, с предсказанием новых элементов Менделеев выступил в печати раньше, чем с реформированным значением атомного веса теллура.

Разумеется, в процессе работы Менделеева последовательность нововведений могла быть иной, т. е. изменение атомного веса теллура в таблицах могло появиться ранее предсказания новых элементов. Именно такой взгляд на вещи принял пионер систематического исследования научной деятельности Менделеева Б. М. Кедров, как это следует из тех фактов, что черновые таблицы Менделеева с данными  $Te=125?$ ,  $I=127?$ , а также с теми же данными без знаков вопроса он отнес ко времени работы Менделеева над первой статьей, к концу февраля 1869 г. [8, гл. IV, фотокопии VI и VII], а в русском переводе статьи о месте церия, напечатанной в конце 1870 г. в бюллетене академии на немецком языке, в таблице атомных весов для теллура указал  $125?$ , а не  $128?$ , как указано в тексте [5, с. 60]. При другой ориентации значение атомного веса теллура может служить удобным признаком при датировке черновых документов Менделеева.

В статье 1871 г. теллур — не единственный элемент, атомный вес которого указан в таблице со знаком вопроса. Соответственно к таблице сделано следующее примечание: «Знак ? после величины атомного веса показывает, что существующие ныне данные наводят сомнение на определенную величину атомного веса, т. е. эквивалент элемента определен поныне неточно. В таблице приведены веса атомов, измененные соответственно закону периодичности. Так, вместо  $Te=128$ , как дают Берцелиус и др., стоит  $125?$ , как следует по закону периодичности» [7, с. 115].

Выбор числа 125 здесь же объяснен следующим образом: «Судя по тому, что  $Ag-Cu=45$ ,  $Cd-Zn=47$ ,  $Sb-As=47$ ,  $I-Br=47$ ,  $Cs-Rb=48$ ,

Ba—Sr=50, должно думать, что Te—Se будет также близко к 47, ибо Te стоит между Sb и I, а Se— между As и Вг. А так как атомный вес Se=78 и он лучше изучен и легче очищается, чем Te, то определению его можно более доверять, чем определению атомного веса теллура, поэтому последний должен быть близок к  $78+47=125$ » [7, с. 160].

Обстоятельство, с которой Менделеев аргументирует выбор числа 125 для атомного веса теллура, дает ключ к упомянутой выше дилемме: тезис о переходе Менделеева к  $Te=125$  ранее 1871 г. стал бы убедительнее, если бы среди бумаг Менделеева обнаружился ранний черновик, содержащий соответствующее рассуждение. Мысль о первоначальном выборе числа 125 по произволу, если бы она была кем-либо высказана, пришлось бы отвести как маловероятную. Мы видели выше, что даже при выборе интервала значений для атомного веса теллура Менделеев колебался.

В 1881 г. Менделеев сделал еще один шаг на пути исправления аномалий периодической системы: он исправил атомный вес и кобальта, приняв для него ближайшее целое число, 58. В результате его таблица атомных весов в интересующей нас части приняла следующий вид [9, с. 206]: Co 58 Ni 59; Te 125? I 127.

Исправление атомного веса кобальта последовало ровно через 10 лет после исправления атомного веса теллура. Никаких объяснений ему Менделеев не дал. Насколько нам известно, новых измерений, результаты которых оправдывали бы такое изменение, не производилось (с современной точки зрения, это были бы явно ошибочные измерения). Видимо, Менделеев решился на исправление, основываясь исключительно на теоретических соображениях. Если это так, то надо понять, почему он пошел на это не раньше, и не позже, а в 1881 г. Единственное убедительное объяснение, на наш взгляд, заключается в учете возросшей уверенности Менделеева в безусловности периодического закона. Конечно, как уже было сказано, он верил в этот закон уже в начале 1869 г. Но степень веры, как и любого другого чувства, может изменяться с течением времени. Есть много доказательств того, что убеждение Менделеева в безусловной справедливости принципа периодичности, в возможности придать этому принципу статус закона, неизменно росло как в рассматриваемый период, так и в последующие годы: оно росло по мере подтверждения предсказаний, сделанных на основе принципа периодичности.

Подтвердились, в частности, более чем двукратное увеличение атомного веса урана (с 116 до 240), значительное увеличение атомных весов индия (с 75 до 113) и церия (с 92 до 140), исправления, внесенные в атомный вес тория, и т. д. Главное же — были открыты все три уверенно предсказанных Менделеевым элемента: экаалюминий (открыт французом П. Лекок де Буабодраном в 1875 г. и назван галлием), экабор (открыт шведом Л. Нильсоном в 1879 г. и назван скандием) и экасилиций (открыт немцем К. Винклером в 1886 г. и назван германием). Ни одно из событий в этом ряду Менделеев не пропустил без того, чтобы не подчеркнуть эвристическую силу и всеобщий характер принципа периодичности<sup>1</sup>.

Высказывая свои предположения о неоткрытых еще элементах, Менделеев заметил: «Лично для меня эти предположения окончательно подкрепились с тех пор, как для индия оправдались те предположения, которые основаны были на периодической законности» [6, с. 90]. Подтверждение предсказаний для индия и церия позволило ему сказать, что «закон периодичности (т. е. периодической зависимости в изменении свойств элементов от их атомного веса) дает нам новый способ опреде-

<sup>1</sup> Предсказание аналога теллура [6, с. 99], названного позднее двителлуrom [10, с. 226], менее надежное, чем предыдущие, поскольку оно было сделано методом экстраполяции (а не интерполяции), также подтвердилось: соответствующий элемент был открыт Марией и Пьером Кюри в 1898 г. и назван ими полонием.

ления величины атомного веса элементов» [6, с. 74]. Пока индий, церитовые элементы и уран не находили надлежащего места в системе, писал он, «можно было думать, что принцип периодической зависимости свойств от величины атомного веса, лежащий в основе предложенной мною системы, не отличается той общностью, какая должна составлять свойство принципов естественной системы [6, с. 69]. Размещение всех этих элементов в системе означало, следовательно, для него, что принцип периодичности такой общностью обладает.

После того как Лекок де Буабодран сообщил об открытии галлия, Менделеев выступил в печати с указанием на то, что открытие галлия реализует предсказание экаалюминия [11]. На подтверждение предсказаний, сделанных на основе закона периодичности, он указал также в статье, носившей характер его отклика на открытие скандия Нильсоном [9]. О том, как своеобразно в том же духе он отреагировал на открытие германия Винклером, мы скажем несколько позже.

Приведенные факты конкретизируют высказанное выше предположение о возраставшем с годами доверии Менделеева к периодическому закону, они показывают, что именно и когда укрепляло его в этом убеждении. В частности, мы с большой долей вероятности можем отнести произведенное им исправление атомного веса кобальта к числу последствий открытия скандия — экабора: последовавшее вскоре после открытия галлия — экаалюминия, оно, видимо, сделало в глазах Менделеева любые исключения в периодической системе совершенно недопустимыми, и он, уменьшив величину атомного веса кобальта, устранил последнее из них. В том же 1881 г. вышло в свет четвертое издание его книги «Основы химии». В ней также приведено измененное значение атомного веса кобальта. Однако произвол осуществленной операции, видимо, смущал его, и в последующие годы он продолжал манипулировать атомными весами кобальта и никеля, неизменно выдерживая только одно условие — верность периодическому закону (см. ниже).

Факты, влиявшие на взгляды Менделеева, имели под собой, как правило, реальную основу, были истинными достижениями науки. Едва ли не единственное исключение среди них представлял факт, имеющий как раз самое непосредственное отношение к теме данной статьи. Речь идет об измерении атомного веса теллура.

Теллур в XIX в. принадлежал к числу элементов, препараты которого с большим трудом удавалось очистить от примесей, соответственно с чем точное измерение атомного веса теллура было затруднено. Не случайно, как напомнил Менделеев, при первом его определении в 1812 г. Берцелиус получил для него 116, а при втором, в 1818 г., существенно другое значение — 129 [7, с. 160]. Требовались повторные измерения. Менделеев предполагал со временем собственноручно предпринять их, чтобы, как он выразился, «получить понятие о мере применимости закона периодичности к исправлению величин атомного веса [7, с. 161].

Вообще, как также не преминул отметить Менделеев, в начальный период истории периодического закона все обозначившиеся отклонения от этого закона касались менее изученных и труднее поддающихся изучению элементов, тогда как во всех хорошо проработанных случаях наблюдалось полное согласие с законом. Это замечание Менделеева для нас особенно ценно его новым и наиболее ярким выражением уверенности в безусловной справедливости периодической законности. Мы поэтому процитируем его полностью. «Если бы закон не был общ, если бы он не давал ключа к разрешению вопросов, относящихся к элементам, то, я думаю, встретились бы затруднения, родились бы исключения, столь несвойственные истинным, численным законам природы, остались бы *согrs à ségier* (нечто неучтенное.— Авт.), но этого не произошло, все известные элементы подошли под зависимость, открываемую законом, что и составляет убедительное доказательство его верности. Но для того что-

бы достичь этого, пришлось изменить атомные веса некоторых элементов. Закон периодичности не потребовал изменения атомного веса ни одного из хорошо известных, однако, элементов, для коих были твердо установлены атомные веса, и — это очень важно — коснулся только тех, которые изучены слабо» [12, с. 184].

Этот нюанс в истории закона периодичности — применимость закона для всех хорошо изученных элементов и нарушение только для некоторых плохо изученных — свидетельствует, конечно, прежде всего о высокой степени истинности периодического закона, ибо твердо установленному в истинной теории и надлежит подтверждаться. Но он также ставит вопрос о причинах такого распределения аномалий по периодической системе. Аномалии затронули плохо изученный теллур, слабо различающиеся элементы группы железа и еще не открытый в тот период аргон. Если бы они пришлось на элементы, атомные веса и иные свойства которых были установлены надежно и точно, например на углерод, кислород, алюминий, отношение к периодической закономерности с самого же начала было бы существенно другим, т. е. на эту закономерность стали бы смотреть как на эмпирическое правило типа, например, утверждения о целочисленности атомных весов, ставшего основой для гипотезы Праута. О таком правиле говорили бы, что оно оправдывается для одних элементов и нарушается для других, и неизвестно ни то, почему оно оправдывается, ни то, почему оно нарушается. Что касается вопроса о причинах известного нам распределения аномалий по периодической системе, то он, очевидно, есть часть проблемы того изотопического состава элементов, который реализовался в земных условиях, а также той «симбатности» (выражение С. А. Шукарева) между числом протонов и числом нейтронов в атомных ядрах, которая определяется спецификой ядерных сил. В настоящее время мы еще далеки от решения этих двух проблем.

Среди современников Менделеева доверием к периодическому закону одним из первых проникся чешский химик Б. Браунер. Между учеными завязалась переписка. Браунер в своих письмах с восхищением говорил о периодическом законе и его творце. Менделеев был тронут этими изъявлениями восторженности и любви. На одном из писем Браунера, от февраля 1881 г., он, по своему обыкновению, подписал: «Браунер своими письмами давал мне такую внутреннюю силу, как... ее могло не...» (надпись испорчена наводнением 1924 г.) [13, с. 16]. Взаимоотношения между Менделеевым и Браунером сыграли важную роль в истории обсуждаемой нами темы.

В 1883 г. Браунер сообщил, что проведенные им измерения атомного веса теллура дали ту самую величину, которую предсказал Менделеев: 125 [14]. И хотя его сообщение было отмечено всеми недостатками экспресс-информации (методы измерения и экспериментальная установка подробно не описывались — они только характеризовались как «сложные», процедура измерений не анализировалась — сообщались только результаты, оценка точности произведенных измерений не производилась — и, значит, новый результат ни о чем, собственно, не говорил), Менделеев отнесся к нему с доверием (сказалось, надо полагать, предрасположение к автору результата) и в своих последующих работах стал приводить заниженное значение атомного веса теллура уже как надежно установленное, без знака вопроса (возобладало стремление принять желанное за действительное).

В 1886 г., узнав об открытии предсказанного им экасилиция, Менделеев наклеил подаренные ему фотографии Лекок де Буабодрана, Нильсона, Браунера и Винклера на лист картона, написал на обороте его: «Укрепители периодического закона», а напротив каждого портрета записал данные о дарителе и о сути сделанного им. Одна из этих записей гласит: «Б. Браунер. Прага в Богемии. В 1883 г. показал, что  $Te = 125$ , как следует по периодическому закону» [15]. (Составление этого букле-

та мы имели в виду, говоря о своеобразной реакции Менделеева на открытие германия Винклером.) Спустя 3 года в фарадеевской лекции, прочитанной в Лондоне по приглашению Британского химического общества, Менделеев сказал: «Для теллура Берцелиус, с его образцовыми приемами анализа, дал вес атома 128, а периодический закон требовал, чтобы атомный вес теллура был меньше, чем йода, для которого Стас твердо установил число около 126,5 и уже никак не более 127. Профессор Б. Браунер взял это дело на себя и показал рядом анализов, что истинный атомный вес теллура действительно менее, чем йода, и близок к 125» [10, с. 229].

Итак, в 1869 г. Менделеев предсказал необходимость уменьшения атомного веса теллура, а в 1883 г. имел радость пережить подтверждение этого предсказания. Аномалия теллур — йод перестала для него существовать. Какое значение он придавал этому факту видно из того, что он ставил его в один ряд с фактом открытия предсказанных им трех новых элементов. Сейчас мало кто знает, что некогда в представлении Менделеева с именами Лекок де Буабодрана, Нильсона и Винклера ассоциировалось еще имя Браунера, и, встречая буклет с четырьмя портретами, читатель недоумевает, почему их четыре. Историки химии, говоря об этом буклете, когда они не дают его репродукцию, предпочитают вообще не упоминать о Браунере.

Разочарование Менделеева началось в 1895 г., когда Браунер сообщил, что его повторные, более тщательно произведенные измерения атомного веса теллура подтвердили берцелиусовское значение, дав 127,5 [16].

Второй результат Браунера отделен от его первого результата 12 годами. Эти годы были заполнены интенсивной научной работой. Если в начале данного отрезка времени Браунер был еще неопытным, то в конце — уже опытным экспериментатором. Поэтому уточнение им своего результата воспринимается как нечто совершенно естественное. Обратим внимание, что новый его результат весьма близок к современному значению атомного веса теллура. Его измерения атомных весов некоторых других элементов оказались не менее точными [17]. В конце XIX в. он уже считался крупным авторитетом по атомным весам, редактировал соответствующий раздел в справочнике Абега. Сомневаться в правильности его нового результата поэтому не было оснований. И Менделеев сразу же принял его.

Насколько радостным был для него первый результат Браунера, настолько же горьким должен был казаться второй. Если бы первый результат Браунера опроверг кто-нибудь другой, можно было бы еще сомневаться, надеяться, даже спорить, но когда это сделал сам Браунер, человек, в расположении которого к себе и в лояльности к учению о периодичности Менделеев не сомневался, оставалось только сожалеть. Мы едва ли ошибемся, если скажем, что таких сильных разочарований, связанных с периодическим законом, как данное, он никогда более не переживал — ни раньше, ни позже (ср. [18, с. 95]). Неприятность переживания усиливалась тем фактом, что перед самым получением известия о новом результате, в том же 1895 г., Менделеев выпустил новое, шестое по счету издание своего «труда жизни» «Основы химии», в котором привел уже ставшее трафаретным сочетание:  $Te=125$ ,  $I=127$ . Своё отношение к новому результату Браунера он впервые определил во втором издании своих лондонских чтений, указав, что с теллуrom «остается кое-что неясным» [19, с. 57].

С отказом от предсказания  $Te=125$  отпала необходимость настаивать на предсказании  $Co=58$  — Менделеев вернулся к исходному равенству  $Co=Ni=59$  или, в других вариантах, к более точным значениям атомных весов этих двух элементов, известным по современной ему литературе. Его таблицы 90-х годов в этих частях стали походить на первоначаль-

чальную таблицу 1869 г. Кроме того, в том же 1895 г. был открыт аргон, инертный газ, атомный вес которого оказался равным 39,8, т. е. немногим большим атомного веса калия. Химически инертному элементу с таким атомным весом нет места в периодической системе. Менделеев оказался перед лицом трех аномалий. В этом смысле 1895 г. был для него «несчастливым годом». К тому же открытия химических элементов продолжались и нельзя было исключить появления и других аномалий.

Свою позицию в новых условиях Менделеев изложил в статье, написанной для энциклопедического словаря Брокгауза и Ефрона (1898). Наиболее показательная особенность этой статьи в интересующей нас части состоит в равноправном рассмотрении второй и третьей аномалий. Такое равноправие в его работах встречается здесь впервые. Он приводит таблицу атомных весов, и в ней такие данные: Co 58,93, Ni 58,69; Te 127,49, I 126,85. К каждой паре значений сделано по примечанию. Примечание к первой паре: «Периодическая законность дает повод утверждать, что атомный вес кобальта менее, чем никеля, но большинство существующих определений, показывая, что атомные веса Co и Ni очень близки, все же заставляет донныне приписывать кобальту несколько больший вес атома. Можно, однако, полагать, что способы отделения и приемы для определения состава не довольно донныне точны и что более точные определения дадут для Co меньший вес, чем для Ni» [20, с. 251]. Примечание ко второй паре данных: «Точно так же, как для Ni и Co, для теллура и йода периодическая законность заставляет ждать, при новых, более точных определениях, что атомный вес теллура будет менее, чем йода. Вероятнее всего, донныне, как и утверждает Браунер, что в теллуре есть поныне не отделенная подмесь элемента с большим атомным весом, но нельзя также не высказать пожелания, чтобы атомный вес йода был вновь проверен, что быть может поведет к необходимости увеличения его атомного веса» [20, с. 252].

Как видим, и в новых условиях все свои надежды Менделеев по-прежнему возлагал на более точные измерения атомных весов. Только необходимость таких измерений стала казаться ему более настоятельной. Несколько изменился лишь акцент надежд: если ранее атомный вес йода представлялся ему установленным надежно и способным служить опорой при расчетах, то теперь, когда сомнение в правильности высокого значения атомного веса теллура не оправдалось, оно перенесено на низкое значение атомного веса йода. Отметим, наконец, впервые прозвучавшую здесь готовность Менделеева пойти на некоторые уступки. В заключение обсуждения обеих аномалий он заявил: «Со своей стороны, я не придаю большого веса и настоятельности вопросу об атомных весах Co, Ni, Te и I по той причине, что здесь идет дело лишь о малых разностях и частностях, изучение которых представляет глубокие практические трудности, чему придет свое время в будущем. Притом, если и окажется, что Co тяжелее Ni, придется лишь усовершенствовать одну частность периодического закона, и его судьба не связана с этою переменою» [20, с. 269].

Своеобразным демаршем является в той же статье и отношение Менделеева к данным об аргоне. Приведя их (в примечании), он тотчас же девальвирует их указанием на то, что атомный вес аргона определен физическим методом (а не химическим), и, значит, по его мнению, ненадежно [20, с. 250].

Энциклопедическая статья 1898 г. знаменует важный рубеж в истории отношения Менделеева к аномалиям. С известным правом можно утверждать, что только с этого момента оно становится явным. Не случайно именно в связи с данной статьей сделал первое упоминание об аномалиях в своих комментариях к трудам Менделеева по периодическому закону Б. М. Кедров. Упоминание сделано при перечислении трудностей, встретившихся при размещении элементов в системе. Среди этих

трудностей, говорит Б. М. Кедров, оказались и те, которые касались «так называемых аномалий в атомных весах Те и I, Со и Ni (а позднее Ag и К), вследствие чего нарушалась последовательность расположения указанных элементов по величине их атомных весов, так что более тяжелые (Те, Со, Ag) предшествовали более легким (I, Ni, К), а не следовали за ними» [21, с. 680]. Столь позднее, на шкале последовательности комментируемых работ, обращение к проблеме аномалий, видимо, отражает убеждение комментатора в том, что в течение первых трех десятилетий существования периодического закона Менделеев не допускал мысли даже о малых исключениях из него. Приведенный выше материал позволяет нам разделить это убеждение.

Было бы, однако, поспешно заключать отсюда, что в последующем Менделеев усвоил иной, более реалистичный взгляд на периодический закон. Сделать такое заключение значило бы не учесть характер Менделеева как ученого и как человека.

Прочитываем самые поздние, сделанные незадолго до кончины, высказывания Менделеева по каждой из трех аномалий. Все они содержатся в последнем прижизненном, восьмом издании его «Основ химии», подготовку которого он закончил в 1905 г.

«Плотность аргона указывает на вес атома 39,9, но, судя по тому, что вес атома аргоновых элементов более, чем для галоидов, а менее, чем для щелочных металлов, должно думать, что атомный вес Ag более, чем Cl, но менее, чем К (...). Все аналоги аргона (судя по плотности) имеют атомные веса большие, чем у соответственных элементов VII группы, и меньшие, чем для щелочных металлов I группы (небольшое изъятие представляет аргон, для которого надо ждать, судя по Cl и К, ат. вес около 37, т. е. плотность 18,5, вместо 19,8; это заставляет полагать, что аргон еще содержит подмесь другого газа с высокою плотностью)» [22, с. 366, 521].

«Для Ni находится атомный вес 58,7, но так как этот металл, судя по свойствам, должен следовать за Со=59, то у него должно ждать атомного веса не меньшего, а большего, чем для Со, а потому для Со и Ni при дальнейших исследованиях можно ждать некоторого (небольшого) изменения величины атомного веса (...). Едва ли найдется химик, который не думал бы, что новое исследование не изменит здесь те десятки и иные доли атомных весов, о которых идет речь. Но даже и в том случае, если бы несомненно оказалось, что атомный вес Ni более, чем Со,— существо периодической законности несколько не поколеблется, тем более что дело касается VIII группы, где высшие солеобразные окислы изменчивы в составе и резких свойств не представляют. Лично мое мнение сводится к тому, однако, что более всего следует вновь изучить атомный вес Со, и что он окажется менее, чем ныне принято (Со=59,0), и менее, чем для Ni» [22, с. 366, 335].

«Судя по свойствам и по периодической системе, теллур должен иметь атомный вес меньший, чем иод, а опыт дает доньше обратное (...). Оба числа близки к 127, а потому можно полагать, что либо атомный вес иода при дальнейшем исследовании окажется более 127, или для теллура — получится число менее 127 (...). Мое личное мнение состоит в том, что атомные веса иода и теллура очень близки к 127 (принимая O=16), но который более — опытом решить трудно и можно только после новых очень тщательных исследований, и мне кажется более вероятным, что I немного более Те, как следует по периодическому закону, и что в иоде содержится подмесь Cl и Вг, а потому его вес атома более Те. Решение этого надо оставить будущим исследованиям» [22, с. 367, 436].

Приведенные выдержки отделены от первого замечания Менделеева на ту же тему промежутком времени в 40 лет. В начале этого отрезка времени мы видели выражение надежды на то, что после уточнения атомных весов Те окажется легче I, в конце видим повторение того же убеж-

дения и в дополнение к нему — выражение надежды, что Ag окажется легче K, а Co легче Ni. За 40 лет отношение Менделеева к аномалиям его системы не претерпело изменений. Увеличение их числа до трех не отразилось на его позиции. Через всю жизнь он пронес убеждение в реальности периодического закона. Законы же не допускают исключений<sup>2</sup>.

Цитированные фрагменты «Основ химии», издание восьмое, показывают, что Менделеев успел определить свое отношение ко всем трем аномалиям. С точки зрения истории науки, это, вообще говоря, случайное обстоятельство надо признать благоприятным. Если вторая и третья аномалии были для него к тому времени старыми трудностями, то аргон-калиевая аномалия еще сохраняла признаки новизны. Мы поэтому продолжим изучение его отношения к этой последней аномалии.

Наше изучение по необходимости оказывается косвенным. Как уже было сказано, химическая инертность аргона дала Менделееву повод критически отнестись к трудности с аргоном. Кроме цитированных фраз он ничего более не говорит об атомном весе аргона. Но зато не раз возвращается к вопросу о других инертных газах, и эти его высказывания, в высшей степени примечательные, имеют к аргону прямое отношение.

Назвав аналоги аргона — гелий, неон, криптон и ксенон — и признав, что их следует поместить в нулевую группу, Менделеев указывает, что их атомные веса должны быть поэтому меньше, чем у элементов первой группы, и больше, чем у элементов седьмой. «Это в действительности и оказалось, — говорит он, — например, атомный вес неона, Ne=19,9, менее, чем натрия, Na=23, но более, чем фтора, F=19» [22, с. 299]. То же самое рассуждение он проводит в приложении к основному тексту книги, изменяя только форму заключения (он говорит: «Это так и оказалось») и дополняя сказанное выводом о новом «подтверждении правильности периодических начал» [22, с. 315]. Если бы Менделеев продолжил свой пример, сравнив атомные веса аргона и его соседей, он натолкнулся бы на аномалию. Но продолжения ни в тексте, ни в приложении не следует. Мало того, вопреки фактам, он утверждает, что атомные веса всех инертных газов «вполне подходят к требованиям периодической системы элементов», и включает Рамзая, определившего их, в число укрепителей периодического закона [22, с. 324].

Перед лицом истории недоверчивое отношение Менделеева к физическим методам определения атомных весов не оправдало себя. Напротив, мы видим, что уже в начале XX в. физические методы позволили правильно установить первые три значащие цифры в изображении атомного веса аргона: 39,9. При этом аргон-калиевая аномалия выступила со всей определенностью.

Общее представление об отношении Менделеева к проблеме аномалий на протяжении почти четырех десятилетий можно составить по данным, содержащимся в разных изданиях его учебника «Основы химии». Для каждого издания он обновлял свое любимое детище, обновления касались и атомных весов интересующих нас элементов. Выборка их образует следующую таблицу [22, с. 340—342, 348, 353, 357, 362, 366].

После проведенного рассмотрения мы легко «читаем» историю надежд и разочарований Менделеева, запечатлевшуюся в этой таблице. Ее первая строка повторяет ситуацию первоначального «листка» [1]. Предсказание Te=125 впервые появилось в статье 1871 г. [7], и соответственно мы видим его в издании 1872 г. Оно повторяется затем в двух последующих изданиях. В издании 1881 г. появляется предсказание Co=58. Как мы уже говорили, мы не видим для него каких-либо причин, кроме об-

<sup>2</sup> В 1905 г. Менделеев записал: «Законы природы исключений не терпят и этим явно отличаются от правил и правильностей, подобных, например, грамматическим и др. людским изобретениям, приемам и отношениям» [22, с. 323].

Атомные веса «аномальных» элементов в «Основах химии» Менделеева

Издание	Год	Аргон	Калий	Кобальт	Никель	Теллур	Йод
1	1869		39	59	59	128?	127
2	1872		39	59	59	125?	127
3	1877		39	59	59	125?	127
4	1881		39	58	59	125?	127
5	1889		39	58,5	59	125	127
6	1895		39	59	59,5	125	127
7	1903	38	39,1	59	59	127	127
8	1906	38	39,15	59	59	127	127
Общепринятые значения 1910 г. [23, с. 240]		39,88	39,10	58,97	58,68	127,5	126,92

ших успехов периодического закона, в частности подтверждения предсказания экабора, последовавшего в 1879 г. В 1883 г. Браунер сообщает о подтверждении предсказания для теллура, и обрадованный Менделеев в следующем издании «Основ» снимает с величины атомного веса этого элемента знак вопроса. Годы 1883—1895 — период высшего торжества периодического принципа. Мы видим, что в этот период Менделеев уточняет детали: он в нерешительности, следует ли немного уменьшить атомный вес кобальта или немного увеличить атомный вес никеля. 1895 г. приносит ему разочарование и с теллуром, и с только что открытым аргонном. В ближайшем же после этого потрясения издании появляются равенства в третьей и второй парах элементов. Хотя Браунер нашел для теллура 127,5, Менделеев не хочет допустить в свою таблицу очевидную аномалию и предпочитает ограничиться приближенной величиной. По той же причине вместо экспериментально найденного для аргона атомного веса, превышающего 39, он указывает в своей таблице 38 — число, не имеющее других оснований, кроме соответствия закону периодичности. По существу те же значения он повторяет в следующем, последнем прижизненном, восьмом издании. В системе могут быть недоделки, но не противоречия — таков смысл того, что утверждал таблицами Менделеев.

Начиная с 1900 г., при Немецком химическом обществе работала комиссия, которая отбирала и в ежегодных бюллетенях рекомендовала наиболее точные значения атомных весов. Она не связывала себя никакими соображениями, кроме объективной оценки надежности результатов. Рекомендованные ею значения становились общепотребительными. Они входили в учебники, энциклопедии, справочники. Одно такое издание, увидевшее свет в России в те же примерно годы, что и последнее издание «Основ химии», мы процитировали в конце нашей таблицы. Как легко убедиться, общепринятые значения атомных весов аргона, кобальта, никеля, теллура и йода были в тот период значительно ближе к современным значениям этих величин, чем данные, приводимые в таблицах Менделеева. Дорогой ценой творцы новых систем оплачивают новаторство.

Руководствуясь нынешними представлениями об изотопии элементов (см., например, [24]), мы можем назвать «виновников» второй и третьей аномалий. Дело в том, что кобальт и йод — «чистые» элементы, т. е. они состоят из атомов одного и того же массового числа (59 и 127 соответственно), и, значит, их атомные веса естественно считать «нормальными»; напротив, никель и теллур представляют собой смеси изотопов, что и приводит к «аномалиям» в их атомных весах: в никеле преобладают атомы с массовым числом 58, тогда как более тяжелых атомов с массовыми числами 60—62 и 64 в смеси меньше, чем нужно для выполнения периодической зависимости; в теллуре преобладают атомы с массовым числом 130, тогда как более легких атомов, с массовыми числами 120, 122, 126 и 128, в смеси меньше, чем нужно. Для первой аномалии такие рассужде-

ния затруднены, так как оба элемента в ней — смеси изотопов, причем в аргоне преобладают атомы с массовым числом 40, хотя имеются и более легкие атомы, с массовыми числами 36 и 38, а в калии преобладают атомы с массовым числом 39, хотя имеются и более тяжелые атомы, с массовым числом 41 (ср. [25, с. 190—193]). Таким образом, если догадки Менделеева о роли примесей мы перенесем с элементов на изотопы (разумеется, чисто формально, так как такая модернизация понятий недопустима в строгой истории науки), то должны будем сделать вывод, что в отношении первой аномалии Менделеев оказался прав, а в отношении третьей ошибся. Можно добавить, что Браунер, полагавший причину третьей аномалии в присутствии примесей тяжелых компонентов в препарате теллура, при той же недопустимой модернизации понятий окажется правым [26, с. 634, 18, с. 96].

Изотопическая чистота элемента позволяет определять его атомный вес со значительно более высокой точностью, чем для элементов-смесей. В настоящее время атомный вес кобальта определен с точностью до шести значащих цифр ( $C_o=58,9332$ ), а йода — до семи ( $I=126,9045$ ), тогда как атомный вес никеля, как и 70 лет назад, указывается с точностью только до четырех значащих цифр, а атомный вес теллура определяют с точностью до пяти цифр [27, с. 52]. При жизни Менделеева это различие, способное, вообще говоря, подсказать мысль об изотопии, не проявилось еще заметным образом.

За свою жизнь Менделеев составил не один десяток периодических таблиц, черновых и беловых. И ни в одной из них он не отступил от последовательности элементов, диктуемой совокупностью известных ему свойств. Этим он утверждал периодическую систему в том виде, в каком она известна до настоящего времени. Вместе с тем он всегда формулировал периодический закон как закон зависимости свойств вещества от атомного веса элементов. Тем самым каждый раз обнаруживались аномалии периодической системы. Вообще говоря, это могло бы дать повод для такого, примерно, рассуждения: создается впечатление, что за атомным весом стоит какое-то другое важное свойство, какой-то более универсальный аргумент, с изменением которого свойства вещества изменяются уже строго периодически и которому атомный вес следует хотя и тесно, но не всегда точно. Во второй половине XIX в. не прозвучало бы диссонансом, если бы к этому было добавлено, что гипотетический аргумент, возможно, имеет электрическую природу. Такое рассуждение означало бы предвидение современной основы классификации химических элементов. Менделеев не провел его. Чтобы его провести, надо было поверить в реальность аномалий, но именно этой веры никогда не было у Менделеева. Мы можем сказать и больше: Менделеев не верил в реальность аномалий потому, что считал массу определяющим свойством вещества. В этом отношении он следовал примеру Ньютона, который для массы установил законы динамики и для массы же вывел закон всемирного тяготения. Менделеев, таким образом, следовал «направлению Ньютона». Истина же в данном случае заключалась в том, чтобы придать решающее значение электрическому заряду — последовать «направлению Фарадея».

#### Литература

1. Менделеев Д. И. Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве. Спб., 1869. Цит. по: Менделеев Д. И. Периодический закон. Редакция, статья и примечания Б. М. Кедрова. М.: Изд-во АН СССР, 1958 (в дальнейшем: Периодический закон), с. 9.
2. Менделеев Д. И. Соотношение свойств с атомным весом элементов.— ЖРХО, 1869, т. 1, с. 60—77. Цит. по: Периодический закон, с. 10—31.
3. Менделеев Д. И. Об атомном объеме простых тел.— Труды Второго съезда русских естествоиспытателей и врачей в Москве, 1870, ч. 1, отд. 2, с. 62—71. Цит. по: Периодический закон, с. 32—49.

4. Менделеев Д. И. О количестве кислорода в соляных окислах и об атомности элементов.— ЖРХО, 1870, т. 2, с. 14—21. Цит. по: Периодический закон, с. 50—58.
5. Mendelejeff D. Ueber die Stellung des Ceriums im System der Elemente.— Bulletin de l'Académie des Sciences de St. Pétersbourg, 24.XI/6.XII 1870. SPb., 1871, t. 16, p. 45—50. Перевод: Периодический закон, с. 59—68.
6. Менделеев Д. И. Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов.— ЖРХО, 1871, т. 3, с. 25—56. Цит. по: Периодический закон, с. 69—101.
7. Mendelejeff D. Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente.— Ann. d. Chemie und Pharmacie (Liebig's Annalen), 1871, Suppl. VIII. S. 133—229. Перевод: Периодический закон, с. 102—176. (Впервые русский оригинал этой статьи был опубликован в кн.: Менделеев Д. И. Новые материалы по истории открытия периодического закона. Отв. редактор Фигуровский Н. А. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1950).
8. Кедров Б. М. День одного великого открытия. М.: Изд-во соц.-экон. лит., 1958.
9. Менделеев Д. И. Реферат сообщения «Заметка о редких металлах и периодическом законе». 8 октября 1881 г.— ЖРХО, 1881, т. 13, отд. 1, с. 517—520. Цит. по: Периодический закон, с. 203—207.
10. Менделеев Д. И. Периодическая законность химических элементов. Фарадеевское чтение в Английском Химическом обществе. 23 мая/4 июня 1889.— ЖРФХО, 1889, т. 21, ч. хим., отд. 1, с. 233—257. Цит. по: Периодический закон, с. 208—236.
11. Mendeléeff D. Remarques à propos de la découverte du gallium.— Comp. Rend., Paris, 1875, t. 81, p. 969—970. Перевод: Периодический закон, с. 198—201.
12. Менделеев Д. И. О применимости периодического закона к церитовым металлам. Ответ на статью Раммельсберга.— ЖРФХО, 1873, т. 5, отд. 1, с. 119—130. Цит. по: Периодический закон, с. 184—197.
13. Ченцова Т. Н. Новые материалы о научном содружестве Д. И. Менделеева и Б. Ф. Браунера.— В кн.: Кедров Б. М., Ченцова Т. Н. Браунер — сподвижник Менделеева. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 5—69.
14. Браунер Б. [Исследования над определением атомного веса теллура].— ЖРФХО, 1883, ч. хим., отд. 1, т. 15, с. 433—444.
15. Менделеев Д. И. Укрепители периодического закона (1886).— В кн.: Менделеев Д. И. Периодический закон. Дополнительные материалы/Под ред. Кедрова Б. М. М.: Изд-во АН СССР, 1960 (в дальнейшем: Периодический закон, т. 2), с. 677.
16. Brauner V. Atomic weight of tellurium.— J. Chem. Soc. London, 1895, v. 67, p. 549—551.
17. Druce G. Two Czech Chemists. Bohuslav Brauner (1855—1935). Frantisek Wald (1861—1930). L., 1944, p. 27. См. также Семинин В. И. Выдающийся чешский химик Богуслав Браунер. М.: Знание, 1955, с. 21.
18. Кедров Б. М. Б. Ф. Браунер — продолжатель Д. И. Менделеева в разработке периодического закона.— В кн.: [13], с. 71—112.
19. Менделеев Д. И. Два Лондонских чтения. Спб., 1895.
20. Менделеев Д. И. Периодическая законность химических элементов.— Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона. Т. 23, полutom 45. Спб., 1898, с. 311—323. Цит. по: Периодический закон, с. 237—273.
21. Кедров Б. М. Комментарии к «Хронологическому перечню» и «Общей схеме» работ Д. И. Менделеева.— Периодический закон, т. 2, с. 657—682.
22. Менделеев Д. И. Фрагменты из «Основ химии» разных изданий.— Периодический закон, с. 274—336, 339—369, 426—437, 517—522, 589—604.
23. Чугаев Л. А. Атом.— Новый энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона. Т. 4. Спб., б. г., с. 233—240.
24. Селинов И. П. Изотопы. М.: Наука, 1970.
25. Шукарев С. А. Система Д. И. Менделеева и проблема элементных масс в свете учения об изотопии.— В кн.: Сто лет периодического закона химических элементов. М.: Наука, 1969, с. 178—198.
26. Toul F. Bohuslav Brauner a jeho poměr k D. I. Mendělejevovi.— In: Zdeňko Nejedlému Československa akademie věd. Praha, 1953, s. 628—640.
27. Глинка Н. Л. Общая химия. 19 Изд. Л.: Химия, 1977. (См. также: Шукарев С. А. Неорганическая химия. М.: Высш. школа, 1970, т. 1, 1974, т. 2; Некрасов Б. В. Основы общей химии. 1. Л.: Химия, 1973).

## D. I. MENDELEEV'S ATTITUDE TO THE EXCLUSIONS IN THE PERIODIC LAW

A. N. VYALTSEV

Mendeleev's research of the anomalies of the Periodic System Te—I, Co—Ni and Ar—K is examined. It is found that Mendeleev considered origins of these irregularities in errors of the experimental measurements of the atomic weights. He was sure, that Periodic Law is the law of the nature and the reab exclusions are not possible.