УДК 541.9

Современный взгляд на аномалии в группах металлов Периодической системы Д.И.Менделеева

В.Ю.БАЖИН, Т.А.АЛЕКСАНДРОВА[✉], Е.Л.КОТОВА, А.П.СУСЛОВ

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

Статья посвящена 150-летию юбилею Периодической таблицы химических элементов Д.И.Менделеева. Фундаментальный закон природы, открытый Д.И.Менделеевым, имеет аномалии и парадоксы, связанные с некоторыми группами металлов. При изучении физико-химических свойств комплексных металлических соединений можно встретить большое количество несоответствий, а именно, места расположения элементов в группах, которые в первую очередь относятся к металлам с разной валентностью. Изучая подходы и методы прогнозирования расстановки химических элементов, можно установить, что многие различия по некоторым металлам были устранены Д.И.Менделеевым в процессе формирования Периодической системы химических элементов. Д.И.Менделеев выработал принцип, исключающий подобные ошибки при нахождении и открытии новых элементов. Аналитические исследования, проведенные российским ученым, помогли вычислить атомные массы и описать свойства трех элементов, не известных еще в тот период времени – «экабора», «экасилиция», «экаалюминия», существование которых доказано и подтверждено последующими открытиями скандия, германия, бора, галлия. В работе дана значимая оценка прогнозирования металлов в различных группах периодической системы. Изменение свойств некоторых металлов существенно повлияло на их расположение в таблице Д.И.Менделеева.

Ключевые слова: таблица Д.И.Менделеева; металлы; группы; периоды; химические свойства; эка-элементы; Санкт-Петербургский горный университет

Как цитировать эту статью Современный взгляд на аномалии в группах металлов Периодической системы Д.И.Менделеева / В.Ю.Бажин, Т.А.Александрова, Е.Л.Котова, А.П.Суслов // Записки Горного института. 2019. Т. 239. С. 520-527. DOI: 10.31897/PMI.2019.5.520

Введение. Создание в XIX веке химических фундаментальных основ, забытых в период интеллектуального прорыва (открытие законов квантовой механики, ядерной физики, создание теории относительности), стало революцией, сделавшей возможным объяснить современный мир [11]. Генеральная ассамблея ООН 20 декабря 2017 года объявила 2019 год Международным годом Периодической таблицы химических элементов Д.И.Менделеева в связи со 150-летием открытия Д.И.Менделеевым закона химических элементов. Ранее эта инициатива была выдвинута Российской Федерацией в рамках ЮНЕСКО и была одобрена на 39-й сессии Генеральной конференции.

Из всех известных и открытых химических элементов около 90 являются металлами. Большинство неорганических соединений – это также соединения металлов, представленных в оксидной форме. В природе металлы можно встретить в свободном виде, например самородные ртуть, серебро и золото, но чаще всего они представлены в виде комплексных соединений [5].

В зависимости от строения и формы периодических таблиц [18] существует несколько типов и вариантов классификации металлов. Наиболее четкой является классификация металлов в соответствии с их расположением в периодической системе элементов, т.е. химическая классификация.

Особенности открытия Периодического закона Д.И.Менделеева. В результате огромного труда и длительной, кропотливой работы Д.И.Менделеев 17 февраля (1 марта) 1869 г. открыл Периодический закон. Это открытие было связано с большими трудностями, так как атомные веса многих элементов, особенно металлов бериллия, церия, ванадия, титана были в 1,5-2 раза меньше или больше истинных, а эрбий и дидим в действительности являлись смесями нескольких элементов. Эти трудности существовали до тех пор, пока не были устранены ошибки в определениях атомных весов. Первая таблица была помещена Менделеевым в одном из первых изданий его учебника «Основы химии» (1871). В первой таблице еще много пустых мест, оставленных для неоткрытых элементов (рис.1).

Д.И.Менделеев, ознакомившись с сообщением Поля Эмиля Лекок де Буабодрана об открытии галлия, сразу же по описанию некоторых его свойств узнал предсказанный им «экаалюминий»

Рис.1. Естественная система элементов Д.И.Менделеева (1871)

Рис.2. Образец сфалерита

Коллегами из Фрайбергской академии была представлена архивная информация о подобной парадоксальной ситуации, которая повторилась и при случайном открытии индия. Немецкие химики Фердинанд Райх и Теодор Рихтер из цинковой обманки выделили сульфид неизвестного металла, при спектроскопическом исследовании обнаружили ярко-синее свечение в спектре (цвет индиго), благодаря чему данный элемент получил название «индий», но в дальнейшем была перепутана его валентность, что привело к неправильному расположению в другой подгруппе металлов (рис.3).

Окончательное подтверждение выдающегося открытия и подходов, сделанных великим русским ученым, по мнению многих авторитетных химиков, произошло тогда, когда предсказанный Д.И.Менделеевым экасилиций [13], был открыт Клеменсом Винклером в 1886 г. в Саксонии. Название «германий» элемент получил подобно галлию и скандию в честь страны, где он был открыт. Сомнения возникли в тот момент, когда К.Винклер решил, что им был обнаружен аналог сурьмы, а это, следовательно, элемент из пятой группы. Но Д.И.Менделеев написал немецкому ученому о его ошибке, место для германия уже 15 лет назад спрогнозировано в 4-й группе, в 5-м ряду, в ячейке под номером 29, т.е. его расположение должно быть между титаном и цирконием.

Рис.3. Образец индия, подаренный Горному институту Императрицы Екатерины II Фрайбергской горной академией в 1867 г.

Рис.4. Монокристалл германия (1964 г., Ленинградский горный институт)

Позднее немецкий ученый признал свою ошибку. На рис.4 показан монокристалл германия, образец был получен в Ленинградском горном институте имени Г.В.Плеханова (ныне Санкт-Петербургский горный университет) в 1964 г.

Известна встреча Д.И.Менделеева и К.Винклера в Берлине [16], на которой были решены многие вопросы, в первую очередь связанные с расстановкой металлов по группам и периодам в соответствии с их атомным весом и валентностью. Материалы, полученные из библиотеки Фрайбергской горной академии и изученные авторами вместе с немецкими учеными после 135 лет открытия этих элементов, полностью подтверждают цепь событий того времени. Таким образом, после того, как германий занял свое место, металлы и другие химические элементы расположились в теле таблицы по восьми группам в каждой строчке и сверху вниз по 4-6 элементов в каждой колонке, причем элементы, находящиеся в одной колонке, были близки друг к другу по химическим свойствам, а физические свойства их закономерно менялись в зависимости от увеличения атомного веса элемента [17]. Ошибку прежних классификаций элементов Д.И.Менделеев видел в том, что эти элементы распределялись по местам на основе одного какого-либо признака (атомности), взятого изолированно, в отрыве от других свойств, он говорил, что «на одном, вырванном из общей связи свойстве нельзя построить устойчивую классификацию», поэтому нечеткость в определении химических элементов неизбежно приводила к неустойчивости учения о формах соединений.

При рассмотрении сходства элементов в таблице по диагонали очевидно [15], что химические свойства бериллия во многом аналогичны свойствам алюминия. Алюминий, как и бериллий, растворяется в растворах щелочей, но не подвергается действию концентрированной соляной кислоты. Поэтому существовал парадокс, когда долгое время все считали его трехвалентным и приписывали ему неправильную атомную массу. Эту ошибку исправил именно Д.И.Менделеев при открытии Периодического закона [7].

Алюминий – это один из самых распространенных элементов в земной коре, расположенный в периодической таблице Д.И.Менделеева под номером 13, обладающий уникальными физико-химическими свойствами. Алюминию приписывают ряд парадоксальных и мистических вещей [1]. Как и бериллий, алюминий, который был открыт задолго до формирования Периодического закона [19], входит в различные минералы, особенно часто встречающиеся в алюмосиликатах (рис.5).

Учитывая специфику работ и исследований Д.И.Менделеева о связи минерального сырья с расположением элементов, можно предположить, что именно вокруг этого металла формировалась идеология и структура самой таблицы. Подтверждением тому служат спрогнозированные Д.И.Менделеевым свойства «предсказанного» элемента с традиционной приставкой «эка» – «экаалюминия» и выстроенные позже в период металлы «алюминий-галлий-индий-титан». В настоящее время именно лигатуры Al-Ti-V являются лучшей модифицирующей добавкой для алюминиевых сплавов [9, 22]. В данном случае можно говорить о наращивании и улучшении свойств за счет комбинированного влияния металлов данного периода.

Немало парадоксов существует в группах металлов таких элементов, как ртуть, медь, серебро, платина и особенно золото, встречающиеся в природе в самородном виде. С одной стороны, каждый из этих элементов неизвестно кем был открыт, о их существовании известно более двух тысячелетий, с другой стороны, именно этим металлам были посвящены все труды алхимиков. На рис.6-7 представлены образцы самородного золота и платины, переданные в дар Горному институту Императрицы Екатерины II Санкт-Петербургским монетным двором в 1887 г.

Главной целью экспериментов было получение золота из различных комбинаций металлов и их соединений. Суть этих предположений и гипотез сводилась к переходным состояниям некоторых элементов вплоть до замены некоторых свойств [24]. Известно [20], что к антинаучным темам Д.И.Менделеев относил все алхимические труды, и теории превращения одних элементов в другие, «все попытки этого рода до сих пор были напрасны и оказались лишь пустотелыми умозрениями или ошибками опытов, а потому от прочно установленного и общепринятого нет оснований переходить к фантастическому и произвольному, прочно установленным же и обще-

Рис.5. Образец алюминиевой отливки. Дар Красноярского алюминиевого завода Ленинградскому горному институту, 1974 г.

Рис.6 Образец самородного золота «Трубка», вес 744,73 г, окр. Екатеринбурга, Урал, Россия. Передан Санкт-Петербургским монетным двором, 1887 г.

Рис.7. Образец платины, вес 5112,25 г, Нижний Тагил, Урал, Россия. Передан Санкт-Петербургским монетным двором, 1887 г.

принятым здесь надо считать, увы, пока лишь отрицательное, а именно, что никогда и никто не встретил ни одного явления, при котором одно простое тело переходило бы в другое, откуда и делается предположительное заключение, положенное в основу всей нашей науки, что химические элементы самостоятельны, ими надо ограничить познания о превращении веществ друг в друга» [25].

Современный взгляд на таблицу Д.И.Менделеева. В настоящее время благодаря развитию технических средств и условий, высокому уровню аналитических приборов появилась возможность «новым взглядом» изучить структурные изменения и их соответствия, связанные с механическими свойствами. Речь идет о сплавах, лигатурах, модификаторах, присадках и синтезе многокомпонентных материалов с уникальными свойствами [23].

Из 17 элементов, относящихся к редкоземельным элементам (РЗЭ), Д.И.Менделеев учитывал только пять – лантан, церий, диим, эрбий и иттрий [6]. Именно ввод в первый вариант периодической системы диима впоследствии помог его расшифровать как смесь неодима и празеодима. Эти два элемента являются основными легирующими элементами в сплавах. Эрбий и иттрий, уже открытые к тому времени элементы, также представляли собой смесь нескольких элементов и содержали достаточно большое количество гадолиния, диспрозия, гольмия, тулия, иттербия, лютеция, а также скандия. Проблемы разделения редкоземельных элементов тяжелой и легкой группы Д.И.Менделееву и ученым того времени были хорошо известны, особенно экспериментальные трудности, связанные с их получением в чистом виде.

Формирование в таблице группы редкоземельных элементов способствовало разработке нанотехнологий, когда даже незначительный ввод того или иного элемента приводил к принципиальному изменению структуры и свойств, и создавал предпосылки для создания новых композиционных и multifunctional материалов. Например, появилась возможность создать алюминиевые сплавы, модифицированные скандием и иттрием, свойства которых соотносятся с изделиями из стали [21].

В технической литературе существует устойчивая парадигма [8], что если в полном варианте периодической таблицы провести прямую линию через элементы бор и астат, то слева от этой линии расположатся металлы, а справа от нее вся группа неметаллов (рис.8). Первые вопросы (парадоксы) в построении таблицы и расположении уже открытых металлов возникли у Д.И.Менделеева относительно разделения металлов на две принципиальные группы – непереходные и переходные. Так, Менделеев поместил бериллий непосредственно после лития, приписав ему атомный вес 9,4 вместо 13,5, как считали остальные химики. Он поместил торий в одну группу (IV) с титаном, хотя вовсе не так следовало бы поступить, учитывая данные об их атомных весах [16].

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa				IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIb	VIIIb
		M-элементы														H	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	**Ac																
		T-элементы									B1-элементы			B2-элементы				
*Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	R-элементы				
**	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	-	TR-элементы				

Рис.8. Разделение таблицы Д.И.Менделеева на металлы и неметаллы [14]

Анализ документов показал [12], что во времена формирования таблицы значения атомных весов элементов периодически уточнялись, но все еще существовали погрешности в определении валентности, поэтому расположение элементов в той или иной последовательности приводило к ошибкам, имеющим значительный характер.

Погрешности в значениях атомных весов были иногда очень велики, но Д.И.Менделеву удалось определить соответствующую последовательность элементов, совпадающую с их порядковыми (атомными) номерами. С другой стороны металлы, в отличие от многих элементов, имеют более устойчивые формы, особенно в оксидных соединениях, что позволяло определить их места расположения в таблице практически без ошибок.

Помимо химической расстановки металлов в таблице существует также, хотя и не общепринятая, но издавна сложившаяся техническая классификация металлов, делящаяся на две четкие группы – цветные и черные металлы. Причем в цветных металлах три ярко выраженные подгруппы – это легкие, тяжелые и благородные металлы [10]. Причастной к ним обычно считают группу редких металлов, отдельно от редкоземельных металлов (РЗМ). Такая расстановка металлов парадоксальна и не так логична как химическая, потому что в ее основе лежат постоянно изменяющиеся свойства металлов, которые зависят от их валентности. Объяснение того, как регулярные «скачки массы» ядра влияют на химические свойства элементов, не может быть ординарным. Существующая теория строения атомов исходит из того, что величина заряда ядра полностью определяет строение электронных оболочек, и структура ядра, какой бы она ни была, не оказывает никакого воздействия на поведение валентных электронов.

Таким образом, можно выделить три по достоинству не оцененных обобщения Д.И.Менделеева: изменяющиеся свойства элементов относительно переходных металлов, функции атомного веса и его соответствие с теорией чисел, инструментом осмысления периодичности. Все эти факторы соединились в таблице в единое целое, но с другой стороны, при рассмотрении современным взглядом и выходе за рамки классической квантовой механики как парадокс существуют кардинальные изменения свойств и строений некоторых элементов при их соответствии группам и периодам [3].

В другом варианте, когда четких границ не существует [2], железо и сплавы (стали и чугуны) на его основе относят к черным металлам. В такой интерпретации различают легкие (Li, Be, Mg, Ti, Al) и тяжелые металлы (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb и др.), а также группы тугоплавких (Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re), драгоценные (Ag, Au, платиновые металлы) и радиоактивные (U, Th, Np, Pu и др.) металлы, и только потом по законам геохимии выделяют рассеянные (Ga, Ge, Hf, Re) и редкие (Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Re) металлы. Существуют 22 переходных металла (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po), которые располагаются в главных подгруппах периодической системы и характеризуются тем, что в их атомах происходит последовательное заполнение электронных уровней s и p .

Переходные металлы располагаются в побочных подгруппах и характеризуются заполнением d - или f -электронных уровней. К d -элементам относятся 37 металлов побочных подгрупп: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ac, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Mn, Tc, Re, Bh, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Hs, Mt. К f -элементам относятся 14 актиноидов (Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr). Среди переходных металлов выделяют также редкоземельные металлы (РЗМ), такие как Sc, Y, также группу лантаноидов (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Платиновые металлы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) – это также переходные металлы, как и трансурановые (Np и другие элементы с большей атомной массой).

К парадоксам такой расстановки элементов в таблице можно отнести то, что Д.И.Менделеев поставил элементы с большим атомным весом впереди элементов, имеющих меньшую величину атомного веса, например, калий, теллур, никель и кобальт. Оказалось, что заряд ядра теллура равен 52, а йода – 53, заряд ядра аргона равен 10, а калия – 11 и т.д. [4].

Иначе говоря, существует некоторая аномальность, связанная с отдельными свойствами, не меняющими основного положения, касающегося определенности. По совокупности всех свойств, взятых в целом, каждый элемент занимает свое четкое место в периодической системе. Аномальности в нарастании атомных весов являются подобными перестановкам, кото-

Рис.9. Интерактивная Периодическая таблица Менделеева

рые не могут заставить усомниться в правильности закона, хотя лично Д.И.Менделеев склонен был думать, что в данном случае расхождения объясняются ошибками опыта при определении атомных весов.

Санкт-Петербургский горный университет чтит память русского ученого Д.И.Менделеева. В научной библиотеке хранятся 25 прижизненных изданий научных статей Д.И.Менделеева. В залах Горного музея находится немало экспонатов, посвященных великому ученому, особенно интересна для проведения учебных занятий Периодическая таблица Менделеева, позволяющая рассмотреть каждый элемент. Интерактивная таблица химических элементов, не имеющая аналогов в России, была передана в дар Горному университету холдингом «ФосАгро» (рис.9).

Д.И.Менделеев был учителем Д.П.Коновалова, директора Горного института (1903-1905). Именно Д.П.Коновалов стал инициатором строительства новой химической лаборатории европейского уровня в Горном институте в соответствии с идеями Д.И.Менделеева.

Заключение. Периодический закон является универсальным и относится к числу таких общих научных закономерностей, которые реально существуют в природе и поэтому в процессе эволюции наших знаний никогда не потеряют своего значения. После Д.И.Менделеева установлено, что периодичности подчиняются не только электронное строение атома, но и тонкая структура атомных ядер, что говорит о периодическом характере свойств в мире элементарных частиц.

Российская академия наук и Российское химическое общество в год 150-летия Периодического закона, объявленный ООН Международным годом Периодической таблицы элементов, активно ищут возможности восстановления Менделеевского слова о периодичности для использования его как средство прорыва в познании новых, еще неисследованных глубин создания и строения материи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков В.А. Выдающиеся химики мира / В.А.Волков, Е.В.Вонский, Г.И.Кузнецова. М.: Высшая школа, 1991. 656 с.
2. Воскобойников В.Г. Общая металлургия / В.Г.Воскобойников, В.А.Кудрин, А.М.Якушев М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. 768 с.
3. Гельфер Я.М. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике / Я.М.Гельфер, В.Л.Любошиц, М.И.Подгорецкий. М.: Наука, 1975. 272 с.
4. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: Интеграл-Пресс, 2003. 728 с.

5. Горный музей / Под ред. В.С.Литвиненко; Санкт-Петербургский горный университет. СПб: «ГАЛИАРТ», 2008. 128 с.
6. Дроздов А. Алюминиевая энциклопедия. Алюминий: Тринадцатый элемент. Библиотека РУСАЛа, 2007. 240 с.
7. Дубнищева Т.Я. Концепции современного естествознания. М.: Академия, 2006. 608 с.
8. Егорова А.С. Химия. Ростов-на-Дону: Феникс, 1999. 768 с.
9. Ерохин Ю.М. Химия. М.: Академия, 2014. 400 с.
10. К 300-летию Указа Петра I «О делании мелкой и крупной монеты по установленным пробам и образцам». Российский рубль и «Серебряная стопа» Петра I / В.Ю.Бажин, Н.М.Теляков, Т.А.Александрова, Н.В.Ипатова // Цветные металлы. 2018. № 2. С. 90-98.
11. Кузьмичева Г.М. Кристаллохимические закономерности в Периодической системе элементов Д.И.Менделеева. Простые вещества. М.: МИТХТ, 2000. 37 с.
12. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. 480 с.
13. Новый справочник химика и технолога / Под ред. Ю.В.Поконова. СПб: НПО «Мир и семья», 2002. 988 с.
14. Петрянов И.В. Великий закон / И.В.Петрянов, Д.Н.Трифонов. М.: Педагогика, 1984. 128 с.
15. Рэмсен Э.Н. Начала современной химии. Л.: Химия, 1989. 784 с.
16. Сайфуллин Р.С. Универсальный лексикон: химия, физика и технология / Р. С.Сайфуллин, А.Р.Сайфуллин. М.: Логос, 2002. 548 с.
17. Хаускрофт К. Современный курс общей химии / К.Хаускрофт, Э.Констебле. М.: Мир, 2002. Т. 1. 252 с.
18. Шубейкина Т.Д. Нулевой элемент периодической системы // Научное обозрение. Биологические науки. 2016. № 1. С. 96-112.
19. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 258 с.
20. Hawley's Condensed Chemical Dictionary. 11-nd / Ed Rev. N.I.Sax, R.J.Lewis, Sr.Van; Nostrand Rheinhold Co. N.Y., 1987. 1303 p.
21. Masanori Kaji. D.I.Mendeleev's concept of chemical elements and The Principles of Chemistry // Bulletin for the History of Chemistry. 2002. Vol. 27. № 1. P. 4-16.
22. Oxford Dictionary of Science / Ed. A.Isaacs, J.Daintith, E.Martin; Oxford University Press. Oxford, New York, 1999. 858 p.
23. Pazdro Krzysztof M. Chemia dla licealistow / Oficyna Edukacyjna, Warszawa, 1996. 246 p.
24. The New Encyclopedia Britannica. 15-th Ed. Encyclopedia Britannica. Chicago, 1974-1994.
25. WebElementsTM Periodic table (professional edition). Retrieved from <http://www.webelements.com>.

Авторы: **В.Ю.Бажин**, *д-р тех. наук, проректор по научно-инновационной деятельности, bazhin-alfoil@mail.ru* (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **Т.А.Александрова**, *канд. техн. наук, ведущий инженер, alexandrova_tatiana@mail.ru* (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **Е.Л.Котова**, *канд. геол.-минерал. наук, заместитель директора Горного музея по научной работе, kotova.science@gmail.com* (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **А.П.Суслов**, *канд. тех. наук, проректор по эксплуатации имущественного комплекса, Suslov_AP@pers.spmi.ru* (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия).

Статья поступила в редакцию 22.07.2019.

Статья принята к публикации 3.09.2019.