

НЕКОТОРЫЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ СООТНОШЕНИЯ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Ю. К. Делимарский, В. Я. Житников

Периодичность представляет собой фундаментальное и сложное явление природы. Оно нуждается в дальнейших теоретических обобщениях. В первую очередь это относится к периодической системе химических элементов [1—5].

Важную роль периодический закон сыграл при создании моделей электронных структур атомов [6—8]. Главными параметрами и характеристиками атомов являются: заряд ядра, квантовые числа, характеризующие электроны атомов; параметры, характеризующие химические свойства атомов; параметры, характеризующие физические свойства простых веществ. В возможных количественных зависимостях заряд ядра атома должен рассматриваться как аргумент.

Более ранние попытки математического описания периодического закона химических элементов содержатся в книге [9]. Вопрос о количественных зависимостях, вытекающих из периодической системы химических элементов, был впервые, удачно и на современном уровне, рассмотрен В. М. Клечковским [10, 11]. Он показал, что порядок заполнения атомных орбиталей определяется величиной $(n+l)$, и вывел уравнение, выражающее зависимость между значением суммы $n+l$ и емкостью $(n+l)$ -группы:

$$N_{n+l}(\max) = 0,5 [n + l + \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l)]^2. \quad (1)$$

Им также выведено математическое выражение для конфигурационного индекса:

$$\varepsilon_k = \frac{1}{6} (y + 1)^3 + (y + 1) \left(\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right) - Z. \quad (2)$$

Некоторые попытки количественного описания периодической системы химических элементов приведены в работах [12, 13]. В качестве главных параметров химических элементов можно принять порядковый номер (Z), структуру атомных орбиталей (C_Z), некоторые свойства (y). Тогда

$$C_Z = f(z). \quad (3)$$

Главная задача — раскрыть вид этой функции. Закономерность может обнаружиться, если ввести понятие граничного n, l -уровня. Назовем граничным последний из начатых заполнением и завершенных n, l -подуровней, сверх которых имеется еще один электрон, их последовательность приведена в табл. 1 [14]. Граничные n, l -подуровни появля-

Таблица 1
Химические элементы, содержащие в электронной оболочке граничные n, l -подуровни

Z	Элемент	Граничный n, l -подуровень	Z	Элемент	Граничный n, l -подуровень
3	Литий	1 s^2	49	Индий	4 d^{10}
5	Бор	2 s^2	55	Цезий	5 p^6
11	Натрий	2 p^6	57	Лантан	6 s^2
13	Алюминий	3 s^2	71	Лютеций	4 f^{14}
19	Калий	3 p^6	81	Таллий	5 d^{10}
21	Скандий	4 s^2	87	Франций	6 p^6
31	Галлий	3 d^{10}	89	Актиний	7 s^2
37	Рубидий	4 p^6	103	Лоуренсий	5 f^{14}
39	Иттрий	5 s^2			

ются у элементов в порядке увеличения $(n+l)$. Эта закономерность хорошо соблюдается в области известных элементов. Она, в известной мере, может быть распространена и на гипотетические элементы. Поскольку характер периодических закономерностей для таких элементов пока неизвестен, трудно говорить о границах применимости правила n, l -подуровней (табл. 2).

Таблица 2

Последовательность граничных n, l -подуровней в электронных оболочках известных и ближайших гипотетических химических элементов, расположенных по возрастанию величины заряда ядра*

				1 s^2
				→2 s^2 →
			→2 p^6	3 s^2 →
			→3 p^6	4 s^2 →
		→3 d^{10}	4 p^6	5 s^2 →
		→4 d^{10}	5 p^6	6 s^2 →
	→4 f^{14}	5 d^{10}	6 p^6	7 s^2 →
	→5 f^{14}	6 d^{10}	7 p^6	8 s^2 →
→5 g^{18}	6 f^{14}	7 d^{10}	8 p^6	9 s^2 →

* Обозначения элементов опущены.

Для каждого химического элемента существует не только максимум заполнения подуровней $1s2sp3spd4spdf \dots$, но и некоторый минимум возможных n, l -подуровней (табл. 3).

Таблица 3

Минимумы возможных n, l -подуровней для элементов с $Z=1-170$

Z	Элементы	Минимум
1—2	H—He	1s
3—4	Li—Be	1s 2s
5—12	B—Mg	1s 2sp 3s
13—20	Al—Ca	1s 2sp 3sp 4s
21—38	Sc—Sr	1s 2sp 3sp 4sp 5s
39—56	Y—Ba	1s 2sp 3sp 4spd 5sp 6s
57—88	La—Ra	1s 2sp 3sp 4spdf 5spd 6sp 7s
89—120	Ac—(Ku)	1s 2sp 3sp 4spdf 5spdf 6spd 7sp 8s
121—170	—	1s 2sp 3sp 4spdf 5spdfg 6spd 7spd 8sp 9s

К аналогичному выводу можно прийти также, исходя из $(n+l)$ -правил заполнения атомных орбиталей. Например, для элементов 57, 70 и других распределение электронов имеет вид, указанный в табл. 4. Из этой таблицы видно, что электронные уровни можно качественно дифференцировать на два типа: не содержащие и содержащие псевдограничные n, l -подуровни. Первые назовем закрытыми, вторые — открытыми.

Распределение электронов на закрытых уровнях, найденное для элемента с граничным n, l -подуровнем, остается стабильным и для всех последующих элементов до появления очередного граничного n, l -подуровня. Распределение электронов, кроме последнего, для элементов с граничным n, l -подуровнем определяется приведенной последовательностью. Отсюда можно найти общую емкость всех открытых уровней P при переходе их в закрытые, а также суммарное количество электронов на них N . При подсчете общей емкости открытых уровней не следует учитывать последний ns -уровень в силу его качественного отличия (переход его в закрытый уровень осуществляется в другой электронной

количественные характеристики электронной структуры атома: N и P . Для более полного описания электронной структуры атома целесообразно ввести еще два параметра: q — емкость открытого уровня с наименьшим значением главного квантового числа при переходе его в закрытый; Q — емкость открытого уровня с наименьшим значением главного квантового числа при его завершении.

Таблица 4

Примеры распределения электронов в оболочках химических элементов

Z	Элемент	Электронная оболочка*
57	La	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 a^{10} f^0 5s^2 p^6 d^1 6s^2 p^0 7s^0$
70	Yb	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 a^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^0 6s^2 p^0 7s^0$
71	Lu	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 a^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^1 6s^2 p^0 7s^0$
80	Hg	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 a^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^{10} 6s^2 p^0 7s^0$
81	Tl	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 a^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^{10} 6s^2 p^1 7s^0$
86	Rn	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 a^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^{10} 6s^2 p^6 7s^0$
87	Fr	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 a^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^{10} 6s^2 p^6 7s^1$
89	Ac	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 a^{10} 4s^2 p^6 a^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^{10} f^0 6s^2 p^6 a^1 7s^2 p^0 8s^0$
121	—	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 a^{10} 4s^2 p^6 a^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^{10} f^{14} g^1$

* Подчеркнуты закрытые уровни.

Как было показано в работе [14], для количественной характеристики периодической системы химических элементов целесообразно ввести четыре периодические функции: R — групповой индекс химического элемента; A — индекс активности; E — абсолютная электроотрицательность; F — фактор активности.

Между этими величинами установлены [14] такие зависимости:

$$R = q - (P - N); \quad (4)$$

$$A = \frac{N}{P - N}; \quad (5)$$

$$E = \frac{N}{Z(P - N)}; \quad (6)$$

$$F = \frac{q}{Q}. \quad (7)$$

Значения этих функций позволяют количественно произвести систематизацию химических элементов [14]. Групповой индекс определяет разделение элементов на группы. При этом каждая получает номер, равный значению группового индекса соответствующих элементов. Индекс активности, принимая одинаковые значения у ряда элементов, определяет разделение элементов на подгруппы, фактор активности — на семейства. Разделение элементов на периоды, кроме того, определяется максимальной емкостью электронных оболочек, что показано в табл. 5. В свете сказанного становится понятным, что разделение элементов не только на подгруппы, а, по существу, также и на периоды, совпадающие с указанным выше, следует из непрерывно-дискретного характера последовательности значений конфигурационного индекса, найденного ранее на основе правил заполнения. С этим согласуется разделение элементов на основе нуклонного принципа [15].

Емкость периодов равна

$$L_{\text{чет}} = \frac{n^2}{2}; \quad L_{\text{нечет}} = \frac{(n+1)^2}{2}. \quad (8)$$

Все периоды — парные и заканчиваются щелочноземельными элементами. Число элементов в периодах и семействах согласуется с известными формулами, приведенными выше.

Таблица 5
Разделение химических элементов на периоды

Номер периода n	Общая емкость минимума n , l -подуровней	Границы периодов (Z)	Длина периода L	Элементы
1	2	1—2	2	H—He
2	4	3—4	2	Li—Be
3	12	5—12	8	B—Mg
4	20	13—20	8	Al—Ca
5	38	21—38	18	Sc—Sr
6	56	39—56	18	Y—Ba
7	88	57—88	32	La—Ra
8	120	89—120	32	Ac—(Ku)
9	170	121—170	50	—
10	220	171—220	50	—

Количество периодов, групп, подгрупп, семейств определяется взятой областью периодической системы. Например, в области атомных номеров 1—120 имеется 8 периодов, 16 групп, по 3 подгруппы в группах. Первая и вторая группы состоят каждая только из одной подгруппы. Значения периодических функций в подгруппах и семействах элементов изменяются [16]:

$$I. Z_n < Z_{n+1}, R = \text{const}, A = \text{const}, \quad (9)$$

$$E_n < \frac{E_{n-1} + E_{n+1}}{2}, F_n = \frac{F_{n-1} + F_{n+1}}{2}; \quad (10)$$

$$II. Z_n < Z_{n+1}, R_n < R_{n+1}, F = \text{const}, \quad (11)$$

$$E_n < \frac{E_{n-1} + E_{n+1}}{2}, A_n < \frac{A_{n-1} + A_{n+1}}{2}. \quad (12)$$

Учитывая закономерное изменение значений периодических функций, подгруппы и семейства элементов являются рядами элементов-аналогов. Совокупность периодических функций в рядах типа I можно рассматривать как сочетания C_3^2 :

$$R, A — \text{const}, F — \text{nonconst} \quad (a); \quad (13)$$

$$R, F — \text{const}, A — \text{nonconst} \quad (b); \quad (14)$$

$$A, F — \text{const}, R — \text{nonconst} \quad (c). \quad (15)$$

Отсюда находим особый ряд элементов-аналогов типа Ib, представленный в табл. 6 [16]. Он дает возможность прогнозировать свойства g -, h -элементов.

Развивая идею о периодических функциях, найдем индекс вторичной периодичности:

$$\frac{E}{F} = \frac{N \cdot Q}{(P - N) \cdot Z \cdot q}. \quad (16)$$

В табл. 7 приведены его значения для элементов некоторых подгрупп, показывающие существование вторичной периодичности электронных структур элементов.

В самом общем виде прогноз значений валентности заключается в том, что это значение не может быть больше номера группы соот-

ветствующего элемента. В подгруппах значение валентности увеличивается, проходя, однако, через некоторый минимум. В семействах значение наиболее устойчивой валентности уменьшается, проходя через максимум. Отсюда предсказывается 4-валентность курчатовия, найденная ранее экспериментально, 7-валентность нептуния и плутония, доказанная ранее экспериментально, а также 1-валентность рутути.

Таблица 6
Особый ряд элементов-аналогов ($R=3$; $F=1$)

Z	Элемент	A	E·100
5	Бор	0,600	12,00
21	Скандий	0,733	3,492
57	Лантан	1,000	1,754
121	—	1,298	1,073
221	—	1,609	0,728

Таблица 7
Значения $E·100/F$ для элементов III p- и IV p-подгрупп

Z	Элемент	$E·100/F$	Z	Элемент	$E·100/F$
5	Бор	12,00	6	Углерод	16,67
13	Алюминий	10,39	14	Кремний	16,09
31	Галлий	7,740	32	Германий	12,50
49	Индий	7,650	50	Олово	12,50
81	Таллий	6,676	82	Свинец	10,99
113	—	6,476	114	—	10,70
163	—	5,841	164	—	9,683

Таблица 8
Свойства 5 g-элемента с $Z=121$

Элемент	d	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	U_1 , эВ
Бор	2,3	2075	2550	8,296
Скандий	3,0	1530	2700	6,56
Лантан	6,2	920	3450	5,61
5g-Элемент	~10	~500	~3500	5

Примечание. Степень окисления равна 3.

Ряды элементов-аналогов, включающие одновременно известные и гипотетические элементы, дают возможность предсказать свойства последних. В табл. 8 приведен прогноз некоторых свойств элемента с $Z=121$ и соответствующего простого вещества. Следует упомянуть о прогнозах электронной структуры элементов, сделанных на основе квантовомеханических расчетов на ЭВМ [4, 17]. Эти результаты являются приближенными и в некоторых случаях несколько отличаются от результатов экстраполяции периодического закона, выходя за его рамки.

1. Кедров Б. М. Три аспекта атомистики. Закон Менделеева. — М.: Наука, 1969. — Т. 3. 307 с.
2. Кедров Б. М. Микроанатомия великого открытия. — М.: Наука, 1970. — 247 с.
3. Кедров Б. М., Трифонов Д. Н. Закон периодичности и химические элементы. — М.: Наука, 1969. — 194 с.

4. Кедров Б. М., Трифонов Д. Н. О современных проблемах периодической системы. — М.: Атомиздат, 1974.—73 с.
5. Кузнецов В. И. Диалектика развития химии. — М.: Наука, 1973.—327 с.
6. Трифонов Д. Н. Структура и границы периодической системы. — М.: Атомиздат, 1969.—272 с.
7. Трифонов Д. Н. Периодический закон и строение атома. — М.: Атомиздат, 1971, с. 204—238.
8. Эрдей-Груз Т. Основы строения материи. — М.: Мир, 1976.—485 с.
9. Mazurs E. Graphic representations of the periodic system during one hundred years. — Alabama: University of Alabama Press, 1974.—250 p.
10. Клечковский В. М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения $(n+l)$ -групп. — М.: Атомиздат, 1968.—50 с.
11. Клечковский В. М. Развитие некоторых теоретических проблем периодической системы Д. И. Менделеева. — В кн.: 100 Лет периодического закона химических элементов. — М.: Наука, 1971, с. 54—67.
12. Житников В. Я. Количественная систематизация химических элементов.— Изв. вузов СССР. Химия, 1979, 22, № 11, с. 1426—1428.
13. Житников В. Я., Делимарский Ю. К. Применение $(n+l)$ -правил Клечковского к обобщенной последовательности химических элементов.— Теорет. и эксперим. химия, 1982, 18, № 3, с. 383—384.
14. Житников В. Я. Рукописи деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы, 30.01.78, № 1469-78 Деп; 17.03.78, № 1531-78 Деп.; 18.04.78, № 1603-78 Деп.
15. Черкесов А. И. Нуклонный принцип построения естественной системы химических элементов.— Изв. вузов СССР. Химия, 1975, 18, № 5, с. 691—695.
16. Житников В. Я. Количественное описание аналогии химических элементов. — Укр. хим. журн., 1981, 47, № 6, с. 587—590.
17. Трифонов Д. Н., Кривомазов А. Н., Лисковский Ю. И. Учение о периодичности и учение о радиоактивности.— М.: Атомиздат, 1974.— 248 с.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 21.11.83

УДК 541.27

ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ И ПЕРИОДИЧНОСТЬ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

С. Г. Тресвятский

Потенциалы ионизации и периодичность d -элементов. Еще Д. И. Менделеев [1] при разработке периодической системы химических элементов обращал внимание на важность степеней окисления (СО) элементов как критериев для определения места элемента в периодической таблице. Позднее в результате исследований по совершенствованию периодического закона были установлены квантовые критерии для такой оценки элементов, однако гениальное предложение Д. И. Менделеева о критериальной роли высших СО в периодическом законе полностью сохранило свое значение до наших дней.

Особенно важна роль высших СО в высокотемпературной химии оксидных соединений, на которой базируется современное оксидное материаловедение. Это вызвано тем, что, как отмечается в [2], образование оксидов того или иного состава возможно только при ионизации элемента, образующего оксид, до необходимой кратности ионизации, в связи с чем величины потенциалов ионизации (ПИ) элементов являются одним из важнейших параметров, определяющих возможность образования того или иного оксида. В связи с изложенным рассмотрение зависимости ПИ от места элемента в периодической таблице приобретает первостепенное значение.

Несмотря на то, что данный вопрос неоднократно рассматривался в литературе [3—5 и др.], взаимосвязь между величиной ПИ и местом элемента в периодической таблице до конца не выяснена. Не ясно также влияние строения атомного остова или атомного остатка (АО) на закономерности изменения величин ПИ по подпериодам (рядам) периодической таблицы за исключением 1-го и 2-го подпериодов (ПП)