

**Петренко Д.Б.,
Радугина О.Г.,
Дедков Ю.М.**

К ВОПРОСУ О КЛАССИФИКАЦИИ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ И ЕЕ РОЛИ В СОЗДАНИИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Аннотация. Рассмотрена история открытия и классификации металлов группы платины и роль их изучения и систематизации в создании периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Показана роль изучения свойств «сверхтяжелых платиновых металлов» и их сопоставления со свойствами металлов группы платины на современном этапе развития учения о периодичности.

Ключевые слова: металлы платиновой группы, Периодический закон, история химии, классификация платиновых металлов, работы Д.И. Менделеева.

Открытие платиновых металлов и ранние попытки их классификации. Платина, вероятно, была известна индейцам Центральной и Южной Америки еще в древности [1]. Первое описание платины как металла весьма огнестойкого, который можно расплавить лишь с помощью “испанского искусства”, сделал итальянский ученый Ю. Скалингер в 1557 г. Более подробно платину описал в 1748 г. де Уоллоа - испанский математик и мореплаватель [2]. Впервые в чистом виде из руд платина была получена английским химиком У. Волластоном в 1803 г, им же при очистке самородной платины выделены палладий (1803 г.) и родий (1804 г.). Иридий и осмий были открыты С. Теннантом в 1804 г. В 1844 г. К. К. Клаусом из уральской платиновой руды выделен рутений [2].

Поскольку перечисленные шесть металлов часто встречаются в природе в виде сплавов, в которых преобладает платина, их принято называть платиновыми металлами. Примечательно, что само возникновение термина «платиновые металлы» не поясняется во многих современных учебниках [3 – 5] однако, пояснено еще в «Основах химии» Менделеева [6].

Таким образом, к 1844 г. стали известны все металлы, которые мы сейчас называем металлами группы платины. Эта дата совпала с периодом, когда особенно активно проводились попытки создания универсальной системы химических элементов. Многие исследователи классифицировали элементы, руководствуясь значениями их атомных масс*. Так, И. Деберейнер отметил сходство в химическом поведении триад элементов, составленных таким образом, что атомная масса среднего элемента триады равна полусумме атомных масс двух других элементов. В 1829 он показал, что существуют триады Pt-Ir-Os и Pd-X-Rh [7], где X – еще не открытый элемент. В 1853 году Дж. Гладстон отметил, что существует связь триад Rh-Ru-Pd и Pt-Ir-Os, атомные массы элементов второй триады примерно в два раза больше, чем в первой [7]. В 1857 В. Одлинг показал, что существуют значительные сходства металлов в группах Pd, Pt, Ru и Pt, Ir и Os. В период 1857 – 1868 гг. он же предпринял несколько попыток систематизации химических элементов, основанных на значениях их атомных масс и валентности. В составленной им в 1864 г. таблице химических элементов триады платиновых металлов были сгруппированы вместе (рис. 1.).

* Здесь и далее приняты современные названия физических величин.

В 1862 г. А.Б. де Шанкуртуа расположил все известные в то время химические элементы в последовательности возрастания их атомных масс; полученный ряд нанес на поверхность цилиндра по линии, исходящей из его основания под углом 45° к плоскости основания. При развертывании поверхности цилиндра оказывалось, что на вертикальных линиях, параллельных оси цилиндра, находились химические элементы со сходными свойствами [8].

	Ro 104	Pt 197
	Ru 104	Ir 197
	Pd 106·5	Os 199
"	Ag 108	Au 196·5
Zn 65	Cd 112	Hg 200

Рис. 1. Фрагмент таблицы химических элементов В. Одлинга (1864 г.) (Ro – родий) [7].

Rh и Pd располагались на нем на одной вертикали, а Ir и Pt на другой. Однако, в целом, полученная закономерность не была универсальной и имела массу исключений. Российский ученый К. Клаус в 1860 г. объединил три наиболее распространенных, по его мнению, металла группы платины в ряд – основную серию, а под ними разместил металлы вторичной серии, отметив, кроме того, химические сходства простых веществ и соединений элементов вертикальных пар (рис. 2) [9].

Horizontale Reihe.

Positives Ende der horizontal. Reihe.	Haupt- Reihe.	Osmium.	Iridium.	Platin.	Negatives Ende der horizontalen Reihe.
	Neben- Reihe.	Ruthenium.	Rhodium.	Palladium.	

Senkrechte Reihe.

Рис. 2. Классификация платиновых металлов К. К. Клауса (1860 г.) [9].

Классификация платиновых металлов Клауса не устанавливала их связь с другими элементами. Накопленные за 20 лет упорного труда данные позволили К. Клаусу обосновать, что платиновые металлы по своим химическим свойствам “являются членами нераздельной хорошо образованной группы” [10].

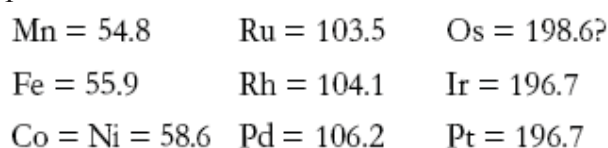
Результаты исследований К. Клауса привлекли внимание Д.И. Менделеева. В книге «Основы химии» Менделеев особо отметил, что в открытии периодической системы путеводной нитью послужило “замечательное сходство между рядами Pd-Rh-Ru и Pt-Ir-Os ... установленное казанским профессором Клаусом”.

Дж. Ньюлендс в 1864 г. опубликовал таблицу элементов, отражающую предложенный им закон октав и показал, что в ряду элементов, размещенных в порядке возрастания атомных масс, свойства восьмого элемента сходны со свойствами первого [8]. В таблице было отражено стремление сгруппировать платиновые металлы вместе, так объединяются родий и рутений, платина и иридий, в одних горизонтальных строках оказываются Pd, Pt, Ir и Ru, Rh, Os (рис. 3).

No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.
H 1	F 9	Cl 15	Co & Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Tl 53
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 24	Sr 31	Cd 38	Ba & V 45	Pb 54
Bo 4	Al 11	Cr 18	Y 25	Ce & La 33	U 40	Ta 46	Th 56
C 5	Si 12	Ti 19	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Hg 52
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di & Mo 34	Sb 41	Nb 43	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro & Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51

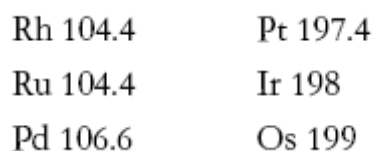
Рис. 3. Таблица, иллюстрирующая «закон октав» (1865). (Ro – родий)

В 1868 году Ю. Мейер предложил таблицу, в которой рядом располагались Ru и Pt, Rh и Ir, Pd и Os. В опубликованной им же в 1870 г. таблице платиновые металлы расположены в той же последовательности, что и в современной периодической системе, однако ряд других элементов расположен в последовательности отличной от современной:



Таким образом, еще до открытия Периодического закона Д. И. Менделеевым в 1869 г. было предпринято множество попыток классификации химических элементов, и в большинстве случаев эти попытки пытались отразить близкое сходство свойств простых веществ и соединений платиновых металлов.

Работы Д. И. Менделеева и классификация платиновых металлов. В 1869 г. Д. И. Менделеевым был предложен первый вариант периодической системы химических элементов [8]. Платиновые металлы в ней располагались в ином порядке, чем в современной периодической системе.

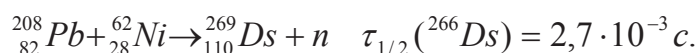
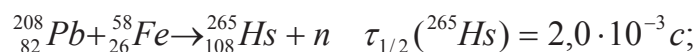


Вариант периодической системы, в котором платиновые металлы расположены в том же порядке, что и в современном появился в 1871 году [7].

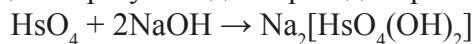
Менделеев отмечал близкие сходства свойств платиновых металлов и небольшие различия атомных масс в рядах Ru-Rh-Pd и Os-Ir-Pt. Ему было известно, что только Ru и Os среди платиновых металлов проявляют валентность равную восьми и образуют тетраоксиды. После долгих раздумий, отвергнув много вариантов, он признал, что черты сходства между платиновыми металлами являются определяющими, а различия еще ждут своего объяснения [10]. Менделеев решил отнести все платиноиды, вне зависимости от установленной максимальной валентности, к VIII группе и разделить их в отличие от остальных на три подгруппы. Так он отразил особенность “триадного” строения семейства, а симметричным расположением триад в 5 и 6 периодах показал их взаимосвязь. Менделеев включал в восьмую группу периодической системы также железо, кобальт и никель и подчеркивал сходства свойств металлов VIII группы и монетных металлов - меди, серебра и золота. Поэтому в периодической системе предложенной Менделеевым в скобках в восьмой группе помещены элементы Ib группы. Восьмая группа, в отличие от всех остальных групп не была разделена Менделеевым на подгруппы и он с сочувствием относится к ней, как “особой” [7]. Только после разработки квантовой модели атомов стало ясно, что благородные газы завершают периоды и должны располагаться в VIIIA

группе периодической системы, а не в нулевой, куда они были помещены Менделеевым. Железо, кобальт, никель и платиновые металлы были помещены в VIIIБ группу. Такое положение платиновых металлов в периодической системе сохранилось вплоть до 1989 г, когда ИЮПАК принял современный вариант периодической системы, содержащий 18 групп, и платиновые металлы стали располагаться в 8, 9 и 10 группах [11].

Трансурановые аналоги металлов группы платины. Сверхтяжелыми платиновыми металлами иногда называют радиоактивные гассий, мейтнерий и дармштадтий. Эти элементы были получены в 1980-1990-е гг. на ядерном ускорителе в Дармштадте (Германия) [12] по реакциям:



Периодический закон позволяет предсказать, что свойства гассия, мейтнерия и дармштадтия должны быть во многом сходны со свойствами платиновых металлов. В 2001 году были получены экспериментальные доказательства сходства свойств тетраоксидов гассия и осмия [13]. В ходе эксперимента по реакции ${}^{248}\text{Cm} + ({}^{26}\text{Mg}, 5n) \rightarrow {}^{269}\text{Hs}$ были получены 5 атомов гассия, которые затем обработали смесью гелия и кислорода для получения оксида. Изучение свойств полученного тетраоксида гассия, показало, что он является аналогом тетраоксида осмия, однако менее летуч, чем последний. В 2004 году изучена реакция между тетраоксидом гассия и гидроксидом натрия и показано, что в ходе этой реакции образуется динатрий дигирокситетраоксогассат(VIII).



что является подтверждением аналогичности свойств гассия и осмия [14].

Выводы. Место платиновых металлов в системе химических элементов вызвало множество споров до открытия Д. И. Менделеевым Периодического закона. Однако практически все ученые стремились рассматривать платиновые металлы, как группу химически сходных элементов. В настоящее время хорошо известна предсказательная сила Периодического закона, и одной из последних иллюстраций этого является предсказание свойств трансурановых аналогов платиновых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Металлургия благородных металлов. Уч. для вузов / ред. Чугаев Л. В. — М.: Metallurgia, 1987. — 432 с.
2. Фигуровский Н. А. Открытие элементов и происхождение их названий. — М.: Наука, 1970. — 207 с.
3. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. — М. Высш. шк.; 2002. — 527с.
4. Cotton F. A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. — Chichester, U.K.: John Wiley & Sons, 1988. — 1355p.
5. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: пер. с англ. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
6. Менделеев Д.И. Основы химии в 2 тт. Т.2. — М.; Л., 1932. — 648 с.
7. Griffith W.P. The Periodic Table and the Platinum Group Metals // Platinum Met. Rev. — 2008. — V. 52. — №. 2. — P. 114—119.
8. Фигуровский Н. А. История химии. — М.: Просвещение, 1979. 311 с.
9. С. Claus. Neue Beitrdge zur Chemie der Platinmetalle // J. Prakt. Chem. — 1860. — V. 80. — Is. 1. — P. 282—317.
10. С. И. Венецкий. О редких и рассеянных: Рассказы о металлах. М.: Metallurgia, 1981. 183 с.
11. Сайфулин Р. С, Сайфулин А. Р. Новая таблица Менделеева. // Химия и жизнь-XXI век. — 2003.

— №12 — С.14—17.

12. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 2 : учеб. для вузов / — М.: Академия, 2007. — 400 с.
13. Pershina V., Bastug T., B.F. Varga et al. The electronic structure and properties of group 8 oxides MO, where M = Ru, Os and element 108, Hs // J. Chem. Phys. — 2001. — V. 115. — P. 792.
14. Zweidorf A., Вгьhle W., Вьrger S. e. a. Evidence for the formation of sodium hassate(VIII) // Phys. Rev. C. — V. 92. — №12. — 2004. — P. 855 —861.

D. Petrenko, O. Radugina, Yu. Dedkov

THE CLASSIFICATION OF PLATINUM GROUP METALS AND ITS ROLE IN THE ESTABLISHMENT OF THE MENDELEEV'S PERIODIC SYSTEM OF CHEMICAL ELEMENTS

Abstract. a history of discovery and classification of platinum group metals and their role in the study and systematize the creation of chemical elements in the periodic law were shown. We shown the role of study of the properties of «superheavy platinum metals» and their comparison with the properties of platinum group metals at the present stage of development of the scientists on the frequency.

Key words: platinum group metals, Periodic law, history of chemistry, classification of platinum metals, Mendeleev's works.