

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

ПРОБЛЕМА РАЗМЕЩЕНИЯ ИНДИЯ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ

И. С. ДМИТРИЕВ [Ленинград]

Прогнозы Д. И. Менделеева, касающиеся свойств широкого круга химических элементов, как открытых, так и неоткрытых к началу 1870-х годов, а также определения их места в Периодической системе составляют одну из ярких страниц в истории химии прошлого века.

В период разработки «Опыта системы» (февраль — март 1869 г.) «часть элементов, а именно *церитовые* элементы, *уран* и *индий*, не находили надлежащего места в этой системе, а потому можно было думать, что принцип периодической зависимости свойств от величины атомного веса... не отличается тою общностью, какая должна составлять свойство принципов естественной системы» [1, с. 69].

В ряду перечисленных элементов индий занимает особое место. В полной черновой таблице [2, с. 17] его символ с различными атомными весами встречается 12 раз, т. е. чаще, чем символ любого другого элемента. Попытки Менделеева установить точное расположение индия в системе продолжительное время (более года) оказывались безуспешными. А между тем от решения этой задачи зависело многое. Казалось очевидным, что индий должен занять одно из мест в центральной, т. е. относительно сформированной части системы. Потому нерешенность проблемы места индия существенно затрудняла реализацию принципа периодичности.

Определение действительного места индия (In) было также связано с формированием будущей III группы, особая роль которой в истории разработки структуры Периодической системы освещена в работе [3, с. 117—125]. Оно повлияло и на прогнозирование существования и свойств экабора (скандия), экакремния (германия) и особенно экаалюминия (галлия). «Лично для меня,— писал Менделеев в 1870 г.,— эти предположения (т. е. прогнозы свойств неизвестных элементов.— И. Д.) окончательно подкрепились с тех пор, как для индия оправдались те предположения, которые основаны были на периодической законности» [1, с. 90].

История решения индиевой проблемы уже была предметом детального рассмотрения в работах Б. М. Кедрова (см., например, [4, с. 56—66]). Тем не менее некоторые моменты остаются до сих пор не разработанными, а некоторые выводы, на наш взгляд, нуждаются в определенном пересмотре и дополнении. Это касается прежде всего химико-аналитической части проблемы, на которой далее мы остановимся особо.

Многообразие атоманалогий индия и проблема определения его места в формирующейся системе элементов

Характеризуя трудности определения места индия, обычно подчеркивают малую изученность этого элемента, открытого немецкими химиками Ф. Райхом и Т. Рихтером «только» в 1863 г., т. е. «всего лишь» за

5,5 лет до появления «Опыта» [4, с. 56]. Однако дело не только в малой изученности индия к концу 1860-х годов.

Для правильного определения места какого-либо элемента, вообще говоря, было важно не абсолютное количество имеющихся о нем сведений, а наличие некоторого минимума достоверной информации, значимой в плане рассмотрения именно системных закономерностей. Менделеев это обстоятельство хорошо понимал. Так, относя индий к числу элементов, «для которых состав, свойства, реакции и формы соединений были... *хорошо известны*», он вместе с тем отмечал, что все эти сведения «не давали категорических данных для определения числа эквивалентов, содержащихся в атоме» [1, с. 264] (курсив наш.—И. Д.), а следовательно, и для определения места индия в Периодической системе. Действительно, при обилии химико-аналитической информации об индии и его соединениях для правильного определения его расположения не хватало в первую очередь данных, касавшихся: а) изоморфизма индиевых солей с солями ряда других элементов; б) плотностей паров соединений индия и в) величины атомной теплоемкости, которая была определена независимо Бунзеном и Менделеевым лишь в 1870 г. При отсутствии этих данных существовавшая информация, как будет показано далее, не только не способствовала, но, скорее, затрудняла правильное определение места индия в системе.

Б. М. Кедров отмечает три причины, которые осложняли решение вопроса о месте индия: «первая состояла в том, что окиси индия упорно приписывался состав InO : это заставило думать, что индий — аналог цинка и кадмия... Второй причиной было то, что таллий ($\text{Tl}=204$) включался в группу щелочных металлов и не рассматривался как аналог индия, так что у индия вообще не оказалось настоящих аналогов. Наконец, третья причина заключалась в том, что подлинное место самого индия было занято с самого начала ураном ($\text{Ur}=116$), хотя затем Менделеев снял отсюда уран, все же другого места для урана долгое время не было найдено, и пока уран оставался без определенного места в системе, использование его первоначального места для другого элемента психологически было затруднительно» [4, с. 58].

Однако детальное изучение указанных причин, на наш взгляд, показывает, что *основные* трудности, с которыми столкнулся Менделеев, лежали в несколько иной плоскости. В какой именно? Для ответа на этот вопрос обратимся к тем свойствам индия и его соединений, которые были известны к концу 1860-х годов.

Исследованиями Т. Рихтера и К. Винклера было установлено, что:

1. В свободном состоянии индий является металлом.
2. В природе индий встречается вместе с цинком (Zn) и кадмием (Cd) (первые индий был обнаружен в цинковой обманке). Это обстоятельство играло особо важную роль, поскольку сам факт совместного нахождения каких-либо элементов в природе, по мнению химиков, долгое время служил веским аргументом в пользу отнесения этих элементов к одной «естественной группе». «Судя по тому, — писал Менделеев в 1882 г., — что индий встречается вместе с Zn и Cd , думали сперва, что окись его имеет состав такой же, как и у его спутников, т. е. InO ($\text{In}=75,6$)» [1, с. 747].

3. Плотность In $\rho_{\text{In}}=7,42 \text{ г/см}^3$ [5]. Менделеев использовал поначалу значение $\rho_{\text{In}}=7,3$, предложенное Винклером в 1865 г. [6]. Для цинка и кадмия в то время принимались плотности $\rho_{\text{Zn}}=7,0$ и $\rho_{\text{Cd}}=8,6$. Таким образом, оба значения ρ_{In} оказывались промежуточными между величинами ρ_{Zn} и ρ_{Cd} .

4. Величина $t_{\text{пл}}$ (In) $=176^\circ \text{C}$ [6] (современное значение $156,4^\circ$), что заметно ниже $t_{\text{пл}}$ (Zn) и $t_{\text{пл}}$ (Cd), по данным того времени, соответственно 400 и $\approx 315^\circ \text{C}$ (современные значения $t_{\text{пл}}$ (Zn) $=419^\circ \text{C}$, $t_{\text{пл}}$ (Cd) $=321^\circ \text{C}$).

5. Значение $t_{\text{кип}}$ (In) в 1869 г. еще не было точно определено, но Винклер отмечал, что летучесть индия значительно меньше летучести цинка и кадмия (по современным данным, $t_{\text{кип}}$ (In) = 2109, $t_{\text{кип}}$ (Zn) = 907, $t_{\text{кип}}$ (Cd) = 767°С). Таким образом, по величинам $t_{\text{пл}}$ и $t_{\text{кип}}$ индий заметно отличался от цинка и кадмия; это не ускользнуло от внимания Винклера и Менделеева. По мнению последнего, низкая летучесть In «уже может указать на его несходство с этими металлами» [7, с. 187]. Но в то же время это несходство In с Zn и Cd само по себе еще не говорило в пользу аналогии In и Al, для которого $t_{\text{пл}}$ = 660,2 и $t_{\text{кип}}$ = 2450°С. Только к концу 1870 г., когда главная подгруппа III группы была сформирована, Менделеев обратил внимание на характерный для нее большой разрыв в $t_{\text{пл}}$ и $t_{\text{кип}}$ простых веществ ($\Delta t \approx 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$), что было им использовано в прогнозе свойств будущего галлия.

6. Эквивалент индия равнялся 37,813 [5]. Ранние определения Винклера и Рихтера давали величину 35,9. Менделеев при разработке «Опыта системы» сначала использовал значение 36, а затем 37,8 [2, с. 17].

7. В электрохимическом ряду напряжений индий, кадмий и цинк располагались, по Винклеру, в следующем порядке: ... In Cd Zn ...¹, так как «металлический In осаждается из растворов кадмием и цинком и все три металла выделяют водород из кислот» [5, с. 281] (ср. с современными данными: E_{298}^0 (Zn) = -0,76, E_{298}^0 (Cd) = -0,40 и E_{298}^0 (In) = -0,34 В).

8. По отношению к кислотам и щелочам In ведет себя подобно кадмию.

9. Как и кадмий, индий дает сульфид желтого цвета, нерастворимый в воде и в разбавленных кислотах.

Таким образом, уже из перечисленных свойств индия, известных в 1869 г., следует, что его аналогия с Zn и Cd, рассматривавшаяся главным образом в контексте сопоставления химико-аналитических свойств элементов, представлялась весьма естественной, чего нельзя сказать об аналогии In $\sim$ Al. Именно из аналогии In $\sim$ (Zn, Cd) и выводили формулу высшего оксида индия (InO) (а не наоборот, как полагает Б. М. Кедров). Это представлялось вполне естественным и отвечающим эксперименту выводом.

Только после того, как в 1870 г. индий был помещен в группу В—Al, на место урана (см. далее), Менделеев пересмотрел всю накопленную к этому времени информацию о физико-химических свойствах индия и его соединений и, исходя из *системных* закономерностей, выделил в этой информации то, что роднило In, с одной стороны, с Al и с Tl как с прямыми аналогами, а с другой — с Cd и Sn как с ближайшими соседями по периоду. В результате был не только в 1,5 раза увеличен атомный вес In и принята иная формула его высшего оксида (In₂O₃), но и, что не менее важно, была пересмотрена, можно сказать *реконструирована*, вся совокупность данных о химии In. При этом то, что в геохимическом и химико-аналитическом аспектах играло первостепенную роль и выявляло одни атоманалогические отношения, в аспекте требований естественной системы отступало на второй план, уступая место иным критериям сходства и выявляя иные атоманалогии². Здесь уместно привести слова Менделеева по поводу сходных трудностей, возникших в связи с определением места ванадия: «Несомненное качественное сходство ванадиевых соединений с хромовыми и неполнота изучения соединений редкого ванадия заставляли долго считать его окислы аналогическими по атомному составу с окислами, образованными хромом. Высшей степени окис-

¹ Этот ряд в середине XIX в. часто записывался в обратной по сравнению с ныне принятой последовательности.

² Существенно в этой связи, что современные так называемые аналитические группы не соответствуют в полной мере местоположению элементов в Периодической системе.

ления ванадия придавали поэтому формулу VO^3 . Но в том-то и дело, что химическое сходство элементов не идет в одну сторону: ванадий в одно и то же время близок к хрому... и в то же время аналог фосфора, мышьяка и сурьмы, как Bi в отношении Pb и Sb » [8, с. 322] (курсив наш.—И. Д.). Равным образом сказанное относится и к проблеме индия.

Таким образом, действительным источником затруднений при определении места этого элемента в системе явилась *многосторонность его химических аналогий*, когда определяющей компонентой системы сравнительных отношений In в геохимическом и химико-аналитическом аспектах оказывались аналогии $In \propto Cd$ и в несколько меньшей мере $In \propto Zn$. В то же время аналогия $In \propto Al$ ввиду слабо проявляющейся амфотерности высших оксида и гидроксида In , а также других его специфических свойств либо играла подчиненную роль, либо вообще оставалась незамеченной. Поэтому даже после снятия урана с его первоначального места в группе $B-Al$ проблема размещения индия в системе еще некоторое время оставалась нерешенной³. Ситуация начала меняться позже в связи с переоценкой роли форм высших оксидов элементов. Если поначалу эта роль определялась только в рамках установления правильного атомного веса (по известному эквиваленту), то уже к осени 1869 г. предельная форма солеобразующего оксида стала рассматриваться Менделеевым двояко: и как химическая функция от атомного веса, и как один из системообразующих критериев.

Именно тогда таллий, химический характер которого, по выражению Менделеева, «не имеет резкости» [1, с. 53], был перемещен из группы щелочных металлов в группу $B-Al$, вследствие чего в последней появился «аналог-антипод» алюминия⁴. Это сразу же изменило прогноз физико-химических свойств элемента, которому надлежало быть в этой группе на месте урана: вакантное место теперь мог занять элемент, более близкий по химическому характеру к таллию, чем к алюминию.

Таким образом, перемещение Tl в III группу сыграло важную роль в решении индиевой проблемы: в результате не только нашелся «настоящий аналог» In [4, с. 58] (это, кстати, было осознано Менделеевым позже, в 1870 г., ибо поначалу Tl занял место в III группе как формальный аналог Al), но и, что гораздо важнее, выявились верхний и нижний пределы изменения физико-химических свойств элементов в подгруппе Al , а свойства недостающих элементов должны были составить переход от Al к Tl . Тем самым открывалась возможность для пересмотра не только атомных свойств In (т. е. его атомного веса, атомного объема и высшей валентности), но и его химических характеристик.

Решение Менделеевым проблемы размещения индия в Периодической системе

На рис. 1 приведены фрагменты некоторых вариантов «Опыта системы» в той последовательности, как они разрабатывались Менделеевым (полная историческая реконструкция «Опыта» дана в монографии [9]). Как видно из этих фрагментов, для индия при условии, что его атомный вес заключен в интервале от 72 до 76, открывались две вакансии: в группах $B-Al$ и $C-Si$. Обе возможности были рассмотрены Менделеевым.

На полях полной черновой таблицы он выписал символы и округленные атомные веса элементов будущей IV группы, указав также раз-

³ Уран был перемещен Менделеевым из группы $B-Al$ в группу Cg в июне 1869 г.

⁴ Аналог — по форме высшего оксида, по изоморфизму некоторых солей $Tl(III)$ и $Al(III)$, по сходству тригалогенидов и т. д. Антипод — по относительной устойчивости высших и низших степеней окисления, по восстановительной активности металла, по взаимодействию гидроксидов со щелочами, по свойствам сульфидов и т. д.

ности атомных весов соседних элементов [9, с. 250]:

C	Si	Ti	x	Zr	Sn
12	28	50	72 [70]	90	118
<u>16</u>		<u>22</u>	<u>22</u>	<u>18</u>	<u>28</u>

При этом для элемента x было дано два значения атомного веса: 70 и 72.

По мнению Б. М. Кедрова, Менделеев «дедуктивно вывел для x значение атомного веса = 70 (среднее между 50 и 90); затем он уточнил его еще раз» [9, с. 250], получив вышеприведенную последовательность. Однако остается непонятным, каким образом, исходя из каких данных,

N 14	P 31	V 51	As 75	Sb 122	Bi 210
C 12	Si 28	Ti 50	—	Sn 118	
a) B 11	—	Cr 52,2	—	—	
—	Mg 24	—	Zn 65,2	Cd 112	
N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210	
C 12	Si 28	—	Sn 118		
б) B 11	Al 27,4	[In 75,6]	Ur 116 ?	Au 197	
Be 9,4	Mg 24	Zn 65,2	Cd 112		
в) Be 9,4	Mg 24	Zn 65,2	Cd 112		
B 11	Al 27,4	? = 68	Ur 116 (?)	Au 197 (?)	
C 12	Si = 28	? = 70	Sn 118		
N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210	

Рис. 1. Три фрагмента центральной части «Опыта системы» в расшифровке Б. М. Кедрова [10, с. 62—91; 381—441]; а — прообраз короткой формы таблицы, б — фрагмент полной черновой таблицы, в — фрагмент белого варианта «Опыта»

Менделеев «еще раз уточнил» атомный вес элемента x ? По-видимому, сначала ученый «примерял» In к свободному месту между Si и Sn, полагая, что атомный вес недостающего элемента должен быть равным 70 (в «Опыте системы» между Si и Sn стоит «? $\approx$ 70»). Индий же не подходил на это место, так как при $x \geq 72$ характер изменения атомных весов становился бы нерегулярным, тогда как при переходе от группы кислорода к группе азота указанная нерегулярность сглаживается, а не усиливается. Вероятно, это обстоятельство и отражено в менделеевской записи на полях черновой таблицы.

Был и другой довод против расположения In между Si и Sn. При помещении индия в группу углерода — кремния для его оксидов следовало принять формулу InO и InO₂, а не In₂O и InO, как это обычно делалось. Тогда то значение эквивалента In (37,8), которое К. Винклер относил к оксиду In₂O, следовало отнести к InO. Но на величине атомного веса In это изменение не сказывалось: в любом случае она была равна $2 \times 37,8 = 75,6$. Видимо, именно эти рассуждения и отражены в другой записи на полях того же черновика [2, с. 17] (рис. 2).

В результате поместить индий в группу C—Si, между Si и Sn, оказалось невозможным, поскольку атомный вес In превышал бы тогда атомный вес мышьяка (As=75).

С аналогичными трудностями столкнулся Менделеев и при попытке включить In в группу B—Al [2, с. 17], которая в этом случае приобрела бы вид B, Al, [Cr], In, Ur. Тогда в соответствии с менделеевской процедурой пересчета⁵ формулу $\text{InO} \equiv \text{In}^3\text{O}^3$ «должно переменить в

⁵ Заметим, что Б. М. Кедров этого пересчета никак не учитывает. Более того, из его изложения [4, с. 56—57] создается впечатление, что Менделеев, перемещая In из одной группы в другую, вообще не пересчитывал его атомный вес, а брал везде In = 75,6, что, разумеется, неверно.

In^2O^3 , следовательно, 3 прежних пая индия должно приравнять 2-м новым» [1, с. 373].

Если при этом за «старый пай» принять величину 37,8, то для «нового пая» получается значение 56,7; если же «старый пай» приравнять 75,6, то новый будет равен 113,4. В любом случае пересчет атомного веса In в соответствии с его расположением в группе В—Al, «выводил» элемент за пределы этой группы.

In = 75,6	InO
In ² O	InO ²
InO	37,8

Рис. 2. Фрагмент полной черновой таблицы элементов с предполагаемыми формулами оксидов индия [2, с. 17]

В итоге сложилась парадоксальная ситуация. По совокупности химических свойств, «не подлежащих точному измерению, но хорошо понимаемых химиками и служащих для характеристики элементов» [1, с. 103], индий следовало рассматривать как аналог цинка и кадмия, тогда как по совокупности свойств, «подлежащих точному измерению» (конкретно: по атомному весу и атомному объему), положение индия в системе оставалось неопределенным.

В этой ситуации можно было предложить несколько выходов из тупика.

1. Можно попытаться включить In в «особый столбец», т. е., говоря современным языком, отнести его к d-элементам. Менделеев отметил подобную возможность в статье «Соотношение свойств с атомным весом элементов» (март 1869 г.): «Поставив ванадий между фосфором и мышьяком, мы должны бы были открыть, таким образом, в нашей предыдущей таблице (т. е. в «Опыте системы». — И. Д.) особый столбец, ванадию соответствующий. В этом столбце, в ряду углерода, открывается место для титана... Сверх того, явилась бы потребность открыть еще столбец между мышьяком и сурьмой, поставив в этой группе тел ниобий, Nb=94, ... В группе магния, цинка и кадмия в этом столбце надо бы, кажется, поместить индий (In=75,6?), если только он принадлежит к этому ряду (он труднее летуч, чем Zn и Cd)» [1, с. 26].

Однако от идеи такого расположения элементов в системе Менделеев поначалу отказался (подробнее см. [3, гл. 3]). Когда впоследствии он к ней вернулся, разместить In=75,6 между Zn и Cd все равно не удавалось, ибо это нарушало монотонный характер изменения атомных весов в «столбцах» [2, с. 23].

2. Можно допустить, что Винклер вследствие экспериментальной ошибки зависил значение эквивалента индия, и поэтому элемент нельзя было разместить на вакантных местах в группах бора или углерода. Такое предположение Менделеев делает в докладе «Об атомном объеме простых тел», прочитанном им 23 августа 1869 г. на II съезде русских естествоиспытателей в Москве: «... те два элемента, которых недостает еще в системе и которые должны представлять сходство с алюминием и кремнием и имеют атомный вес около 70..., займут как раз во всех отношениях середину или составят переход по свойствам от цинка к мышьяку. Может быть, индий занимает именно то место в ряду алюминия, если в определении его веса атома можно допустить погрешность, происходящую, может быть, от неполного очищения от металлов более тяжелых, чем он (может быть, кадмия)» [1, с. 42].

Заметим, что к этому времени Менделеев уже снял уран с ранее предназначавшегося ему места между Cd=112 и Sn=118 [2, с. 37], и

для индия, таким образом, в группе В—Al (в будущей главной подгруппе III группы) открывалась не одна, а две вакансии. Но только год спустя Менделеев поставил In на место, первоначально отведенное урану. Что же мешало ему сделать это раньше, летом или осенью 1869 г.? Убедительного ответа на этот вопрос дать пока нельзя. Видимо, дело не только в психологических мотивах, о которых писал Б. М. Кедров. Скорее всего, Менделеев считал более правдоподобным предположение о неправильных (завышенных) определениях плотности и эквивалента индия. Тогда принимаемый для In атомный объем $v_{ат} \cong 10,3(75,6/7,3)$ мог оказаться также завышенным, и потому расположение In в ряду Ag, Cd, —, Sn, Sb и т. д. (где $v_{ат}$ равны соответственно 10,2; 12,8; —; 16,4; 18,1 и т. д.) представлялось необоснованным.

Кроме того, согласно Менделееву [2, с. 73], в ряду Cu—Se атомный объем изменяется в следующем порядке:

Cu = 63,4	Zn = 65,2	—	—	As = 75	Se = 79,4
$v_{ат}$: 7,2	9	—	—	13	18

Допуская, что $v_{ат}$ в интервале от Zn до As растет приблизительно линейно (часто используемое Менделеевым предположение), легко получить для атомных объемов недостающих элементов значения: ≈ 10 и $\approx 11,5$. Следовательно, если In занимает место рядом с Zn и имеет плотность $\leq 7,3$, то его атомный вес должен быть $\leq 10 \cdot 7,3 = 73$. В то же время в ряду

Ag = 108	Cd = 112	—	Sn = 118	Sb = 122	Te = 128
$v_{ат}$: 10	13		16	18	21

для отсутствующего элемента при тех же предположениях получается значение $v_{ат} \cong 14,5$. Ясно, что In не подходит на это место, ибо в противном случае его атомный вес ($\leq 14,5 \cdot 7,3 = 106$) оказался бы меньше атомных весов Cd и Sn.

Заметим также, что в этот период (лето — осень 1869 г.) Менделеев не ставил вопроса об определении атомной теплоемкости In с целью уточнения его атомного веса. Это в какой-то мере понятно, поскольку любой вес его атома, кратный эквиваленту 37,8, не давал возможности разместить In в пустых местах центральной части «Опыта системы».

В итоге индий был временно поставлен Менделеевым вне системы. Это, кстати, сказалось на прогнозах, касавшихся других элементов. Так, в «Опыте системы» в группе В—Al после алюминия стоит: «? $\cong 68$ ».

Отметим, что, к сожалению, рукописных набросков с расчетами атомного веса «? $\cong 68$ » не сохранилось. Однако нетрудно видеть, что это значение Менделеев не мог получить, исходя из известных атомных весов элементов группы В—Al: в противном случае он должен был бы записать «? $\cong 72$ ». Видимо, величина «? $\cong 68$ » была получена при использовании округленных значений атомных весов Zn (65) и As (75) и дополнительном предположении о линейном характере изменения атомных весов по горизонтали. Это подтверждается как расчетом, так и словами самого Менделеева: «В этой (третьей.—И. Д.) группе недостает... элемента, следующего за цинком, а потому долженствующего обладать атомным весом, близким к 68» [1, с. 92]. Да и в приведенной цитате пределы, в которых должны заключаться атомные веса неизвестных элементов III—IV групп, также указаны исходя из округленных весов Zn и As. Таким образом, при определении атомного веса экаалюминия оценка по вертикали (т. е. по подгруппе) Менделеевым практически не принималась во внимание.

Далее в статье «Соотношение свойств с атомным весом элементов» сказано: «...должно ожидать открытия еще многих неизвестных простых тел, например сходных с Al и Si элементов с паем 65—75» [1, с. 31]. Однако начиная с июня 1869 г. и до лета (или осени) 1870 г. символ

«? $\approx$ 68» исчезает как из черновых набросков, так и из опубликованных вариантов системы, и на месте будущего галлия стоит прочерк: было неясно, должен ли эту вакансию занять неизвестный элемент или же In с исправленным атомным весом. И только после того, как место In определилось, в черновиках менделеевских работ и статьях снова встречается обозначение «? $\approx$ 68», указывающее атомный вес *неизвестного* элемента, другие свойства которого были описаны Менделеевым в декабре 1870 г. [1, с. 92—93].

Здесь уместно сделать небольшое, но важное отступление. Среди менделеевских прогнозов различных свойств экаалюминия (галлия) в историко-химическом плане особого внимания заслуживает прогноз плотности EI, так как здесь поначалу имело место заметное расхождение между предсказаниями ($\rho_{EI} \approx 5,9\text{—}6,0$) и первоначальным экспериментальным определением ρ_{Ga} П. Лекоком де Буабодраном, согласно которому $\rho_{Ga} = 4,7$. Повторные эксперименты Буабодрана доказали правоту Менделеева. Точность прогноза Менделеева принято связывать с учетом хода изменения свойств элементов сразу по нескольким направлениям в системе [4] — по вертикали (т. е. по подгруппе), по горизонтали (по периоду), а иногда и по диагонали. Однако это широко распространенное мнение также требует известного уточнения.

Действительно, вычисление атомного объема, атомного веса (A) и плотности EI, исходя только из значений этих величин для Al и In (т. е. расчет по вертикали), приводит к завышенным значениям $v_{атEI}^{верт} = 12,7$, $A_{EI}^{верт} = 70,4$ и заниженному значению $\rho_{EI}^{верт} = 5,5$, тогда как расчет по горизонтали, наоборот, занижает первые две величины ($v_{атEI}^{гор} = 10,5$ и $A_{EI}^{гор} = 68,3$) и завышает плотность металла ($\rho_{EI}^{гор} \geq 6,5$) (современные значения: $A_{Ga} = 69,72$, $v_{атGa} = 11,8$ и $\rho_{Ga} = 5,9$). Легко видеть, что усреднение результатов этих двух расчетов даст значения $\bar{v}_{ат}$, $\bar{A}$ и $\bar{\rho}$, весьма близкие к истинным ($\bar{v}_{атEI} \approx 11,5$, $\bar{A}_{EI} \approx 68\text{—}69$ и $\bar{\rho}_{EI} \approx 6,0$ — эти величины и прогнозировались Менделеевым). Однако улучшение результата носит здесь *случайный* характер и происходит не вследствие каких-либо особых достоинств теории или расчетного метода, а в результате простой компенсации ошибок при дополнительном усреднении. В самом деле, если допустить, что к началу 1870-х годов был бы открыт Ga и не открыт In, то тогда аналогичным образом осуществленный прогноз свойства «эка-Ga» (In) не дал бы правильных значений $v_{ат}$, A и ρ , поскольку в этом случае оба расчета (по вертикали и по горизонтали) имели бы погрешность *одного* знака и прогнозируемые величины оказались бы неверными: $\bar{v}_{ат} \approx 14,5$, $\bar{A} \approx 126$ и $\bar{\rho} \approx 8,6$.

Отсюда ясно, что не следует абсолютизировать преимущества отдельного расчетного метода, сколь бы гибким и универсальным он не представлялся на первый взгляд. Видимо, Менделеев хорошо понимал это и потому до повторных экспериментов Буабодрана воздержался от полемике по поводу плотности галлия в печати, хотя и не отказывался от своего предсказания. Вернемся, однако, к нашей основной теме.

Впервые символ In = 113,4 появляется в группе В—Al, на месте, где ранее стоял уран, в черновых набросках короткой формы таблицы, относящихся к концу лета или к началу осени 1870 г. [2, с. 104, 106—107]. На полях одной из этих таблиц Менделеев записывает формулы оксидов трех составов: R_2O , RO и R_2O_3 , а ниже производит пересчет атомных весов некоторых элементов (в том числе и In), считая, что общая формула их высших оксидов R_2O_3 , а не RO (рис. 3).

В итоге на решение индиевой проблемы у Менделеева ушло около полутора лет. Если период с февраля по октябрь 1869 г. изучен весьма подробно благодаря сохранившимся архивным материалам и опубликованным работам ученого, то почти годовой промежуток — с осени 1869

R^2O	RO	R^2O^3
Yt = 61,7		92,5
Ce = 92	—	138
La = 93,6		140,4
Di = 95,8		143,7
Er = 112,6		168,8
Th = 115,7		
In = 75,6	InO	
In = 113,4	In ² O ³	

Рис. 3. Фрагмент наброска короткой формы таблицы элементов [2, с. 104]

по осень 1870 г.— исследован менее детально. А между тем именно в 1870 г. проблема положения индия в системе была окончательно решена. В этой связи особого внимания заслуживает тот факт, что в марте 1870 г. вышла в свет статья Л. Мейера «Природа химических элементов как функция их атомных весов» [10]. Мейер, по признанию Менделеева, «первый высказал, что на основании той законности, которая была указана мною, должно пай In из 75 переменить в 113» [1, с. 59].

Вопрос о роли Мейера в этой истории весьма деликатен. По справедливому мнению Б. М. Кедрова, приведенные выше слова «отнюдь не означают, что Менделеев приписывает Л. Мейеру саму идею, сам прогноз относительно изменения атомного веса индия. Менделеев лишь констатирует, что Л. Мейер первый обнаружил, что из открытого Менделеевым закона с необходимостью вытекает требование об изменении атомного веса индия, и ничего больше» [4, с. 65]. Но и ничего меньше, так как Мейер независимо от его личного отношения к Периодическому закону констатировал то следствие из него, которое сам Менделеев именно в силу своего неизмеримо более глубокого по сравнению с Мейером понимания диалектики отношений между элементами поначалу сделать не решался.

Прогноз Менделеева о месте In в системе требовал экспериментального подтверждения. «Чтобы убедиться в справедливости вышеприведенного изменения в формуле окиси индия и в атомном весе индия,— писал Менделеев в 1871 г.,— я определил его теплотемкость и нашел ее (0,055) согласно с тем выводом, который был сделан на основании закона периодичности, но в то же время Бунзен... также определил теплотемкость индия, и наши результаты оказались согласными (Бунзен дает число 0,057), а потому нет никакого сомнения в том, что путем применения закона периодичности есть возможность исправлять атомные веса мало исследованных элементов» [1, с. 136].

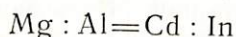
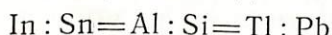
Однако ставить точку было рано. Ведь даже если бы Бунзен или кто-то другой определил атомный вес индия на полтора года раньше, то все равно это не решило бы полностью индиевую проблему, поскольку химические аналоги In, а также U и Tl, как мы уже видели, представлялись далеко не однозначными. Заметим в этой связи, что Tl, для которого и атомный вес и формула высшего оксида были определены правильно (см., к примеру, обзор [11]), тем не менее отнюдь не сразу нашел адекватное место в системе.

Таким образом, если в момент создания «Опыта системы» Менделеев столкнулся с неопределенностью атомных свойств индия при внешней определенности его химической характеристики как аналога Zn и Cd, то примерно год спустя ситуация изменилась: по атомным свойствам (соответствующим образом измененным) индий должен был занять в системе вполне определенное место (в группе В—Al), тогда как его химические свойства давали повод к сомнению в правильности такого по-

ложения. Поэтому необходимо было заново проанализировать химию индия и показать, что его химические свойства соответствуют месту элемента в естественной системе.

Поэтому параллельно с определением атомной теплосмкости Менделеев пересматривает известные химико-аналитические данные для In, а также делает первые предсказания еще «ненаблюдаемых или мало исследованных» фактов по химии этого элемента [1, с. 135—136; 2, с. 106]. Некоторые из них он пытается установить в своей лаборатории [4, с. 63, 112—116]. Среди известных фактов, указывавших на аналогию $In \sim Al$, Менделеев отмечает два: во-первых, «водная окись индия осаждается из раствора индиевых солей углекислородной солью ($CaCO_3$ —И. Д.), что свойственно только окислам состава R_2O_3 , а не окислам вида RO . Это наводит уже на мысль о том, что окиси индия должны иметь состав глинозема» [1, с. 373]. Во-вторых, «водная окись алюминия, во множестве своих реакций, представляет сходство с водной окисью магния и цинка, с которыми обыкновенно и сравнивается окись индия. *Отличия незначительны* (курсив наш.—И. Д.): так, например, водная окись алюминия растворяется в едком кали, а водная окись магния не растворяется, но водная окись цинка растворима и в едком кали и в едком аммиаке, тогда как водная окись алюминия в NH_3 не растворяется. Так точно и водная окись индия растворяется в едком кали, но не растворяется в едком аммиаке [1, с. 373].

Сразу же обращает на себя внимание некоторая «вторичность» и неубедительность аргументации (особенно первого рассуждения)⁶. Менделеев вынужден был опираться на *незначительные отличия* In от элементов II группы, а следовательно, и на *незначительные черты его сходства* с элементами III группы. Это, естественно, побудило ученого искать более веские *химические* доводы в пользу предложенного им местоположения индия в системе и тем самым решить индиевую проблему как с количественной (формальной), так и с качественной (химически содержательной) стороны. В количественном плане после определения атомного веса индия вопрос о его месте в системе решался практически однозначно, ибо знание атомного веса (при известном эквиваленте) давало формулы высшего оксида и других высших соединений, а при известной плотности простого вещества — атомный объем. Химическая же сторона дела в силу многосторонности аналогий In оказалась более запутанной (см. выше). Поэтому решение второй, химико-аналитической части индиевой проблемы Менделеев вел в двух направлениях: экспериментальном — изучение соединений индия в химической лаборатории Петербургского университета и теоретическом — выяснение характера межэлементных отношений, которые, используя менделеевскую символику, можно представить в следующем виде:



[1, с. 374; 135]⁷

⁶ Более убедительными могли бы быть данные по сходству состава алюминиевых, таллиевых и индиевых квасцов, а также элементарноорганических (алкильных) производных Al, In и Tl, но соответствующие соединения к началу 1870-х годов либо вовсе не были получены, либо имеющаяся информация требовала дальнейшего исследования.

⁷ Анализ посвященных индию фрагментов работ Менделеева однозначно показывает, что в подобных сопоставлениях явно доминировала «горизонталь», т. е. соотношения типа $Mg : Al : Si = Cd : In : Sn$ (см., например, [1, с. 135—136]). В плане же отношений по вертикали прогнозы носили более ограниченный и осторожный характер. Примером могут служить предсказания Менделеева относительно индиевых квасцов: «Так как сернокадмиевая соль дает с сернокалиевой солью двойную соль состава $K_2Cd(SO_4)_2$, а алюминий дает квасцы $AlK(SO_4)_2$, то и индий, конечно, даст подобную им двойную соль, но будет ли она изоморфна с квасцами, судить еще нельзя» [1, с. 136].

Как отмечено в работе [12], «знак (:) представляет собой... определенный логический символ, указывающий на некоторое отношение, одинаковое у двух пар элементов. В общем использованные Менделеевым приемы предсказания количественных данных можно характеризовать как применение своеобразного варианта логико-математического аппарата отношений. Таким образом, оперирование отношениями представляет собою суть менделеевского подхода. Избегая функциональных зависимостей, он стремился разработать своеобразную систему логических исчислений» [12, с. 67], примером которой служат приведенные выше пропорции.

Описанный подход позволил Менделееву решить многие трудные вопросы Периодической системы, и в частности вопрос о месте в ней тех элементов, химический характер которых не давал твердых оснований для отнесения их к определенным группам и периоду. Примером может служить таллий. «Положение *таллия* в системе,— писал Менделеев,— как известно, было предметом многих разноречий... Периодический закон указывает ему место в 11-м ряду (в современной таблице — 6-й период.— *И. Д.*)... и притом в III группе вместе с $\text{Al} = 27$ (и $\text{In} = 113...$), ибо он дает высшую окись Tl^2O^3 . Это положение вполне удовлетворяет всем его свойствам, но с первого взгляда кажется, что окись таллия имеет мало аналогий с глиноземом, а потому рождается сомнение в верности этого положения. Однако достаточно составить пропорцию: $\text{Tl} : \text{Al} = \text{Hg} : \text{Mg} = \text{Pb} : \text{Si}$, чтобы убедиться в естественности этого положения» [1, с. 129].

Кроме того, в совокупности с установленными к концу 1870 г. системными закономерностями указанный подход помог Менделееву разрешить и другой запутанный вопрос — о кислотно-основных свойствах и относительной устойчивости высших и низших оксидов элементов, что, как уже отмечалось, заметно усложняло проблему определения их места в системе. «Кислоты, образованные фосфором, мышьяком и сурьмой, а также серою, селеном и теллуром,— отмечал Менделеев,— весьма сходны между собою при одинаковости состава; только *прочность высших степеней* рядах, уменьшается (с современных позиций этот вывод справедлив только для элементов главных подгрупп и в первую очередь для *p*-элементов.— *И. Д.*), а кислотный характер изменяется весьма мало, перекись свинца PbO^2 разлагается несравненно легче, чем SnO^2 , и образует кислоту, явственно более слабую, чем оловянная кислота, совершенно точно так, как Tl^2O^3 относится к окиси индия; поэтому для индия и должно ожидать хотя малопрочного, легко окисляющегося, но все-таки могущего существовать, основного окисла состава такого же, как и низшая степень окисления таллия, а именно — In^2O . Для алюминия эта степень окисления, может быть, даже вовсе и не существует, хотя он и помещается в той же группе, к которой относятся два предыдущих элемента» [1, с. 80].

В результате эмпирическое обобщение информации о кислородных соединениях Al , In и Tl (Al дает один амфотерный и прочный оксид, тогда как In и Tl образуют по два оксида — оба основные, причем устойчивость Tl_2O_3 невелика) «расщепилось», и в нем выявились две самостоятельные тенденции: одна касалась изменения устойчивости высших и низших оксидов с увеличением атомного веса элемента, другая — изменения их кислотно-основного характера. Тем самым устранилась некоторая химическая «противопоставленность» этих элементов, которая мешала поначалу объединить их в одну естественную группу.

В заключение остановимся на некоторых методологических моментах. Построение любой научной теории и решение любой научной проблемы предполагают известную идеализацию реальных объектов и их отношений. При решении индиевой проблемы исходная идеализация

состояла в устранении из анализа или, скажем мягче, в перемещении на второй план значительной доли информации о химических свойствах индия и исследовании проблемы главным образом в рамках его атомных свойств. В результате Менделееву удалось сделать прогноз о месте индия в системе, который был подтвержден измерением атомной теплоты металла. Однако следствия, вытекающие из этого прогноза, выходили за рамки исходной идеализации, что требовало реконструкции и дополнения имеющейся информации о химии In, а также углубления самой процедуры выявления и анализа атомологических отношений. Гибкий логический аппарат межэлементных взаимосвязей, разработанный Менделеевым в ходе создания Периодической системы и отработанный в процессе поиска места в ней ряда слабо индивидуализированных элементов (в первую очередь индия), был затем широко и плодотворно использован для предсказания свойств неизвестных элементов.

Автор приносит глубокую благодарность проф. А. А. Макареня за интерес к работе и полезные замечания.

Литература

1. Менделеев Д. И. Периодический закон. Основные статьи /Редакция и примечания Кедрова Б. М. (Классики науки). М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Менделеев Д. И. Научный архив. Т. 1. Периодический закон. Естественная система элементов. Рукописи и таблицы. 1869—1971. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
3. Макареня А. А. Д. И. Менделеев и физико-химические науки. Опыт научной биографии Д. И. Менделеева. Издание 2-е, переработанное и дополненное. М.: Энергоиздат, 1982.
4. Кедров Б. М. Прогнозы Д. И. Менделеева в атомистике. II. Атомные веса и периодичность. М.: Атомиздат, 1978.
5. Winkler Cl. Beiträge zur Kenntniss des Indiums. — J. praktische Chemie, 1867, B. 102, № 17, Erstes Heft (Geschlossen am 24 Sept. 1867), S. 273—297.
6. Winkler Cl. Zur Kenntniss des Indiums. — J. praktische Chemie, 1865, B. 94, № 9, S. 1—15.
7. Менделеев Д. И. Соч. Т. 14. Л. — М.: Изд-во АН СССР, 1949.
8. Менделеев Д. И. Основы химии. Издание 8-е, исправленное и дополненное СПб., 1906.
9. Кедров Б. М. День одного великого открытия. М.: Изд-во соц.-экон. лит., 1958.
10. Meyer L. Die Natur des chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte. — Annalen der Chemie und Pharmacie/Herausg. Wöhler F., Liebig J. und Kopp H., 1870, VII Supplementband, Drittes Heft (Ausgegeben am 17 März 1870), S. 354—364.
11. Willm J.-E. Recherches sur la Thallium. — Annales de Chimie et de physique, 1865, t. V, 4 Serie, p. 5—103.
12. Добротин Р. Б., Макареня А. А. Прогнозирование свойств скандия и германия в работах Д. И. Менделеева. — В кн.: Прогнозирование в учении о периодичности.

THE PROBLEM OF THE PLACE OF INDIUM IN THE PERIODICAL SYSTEM OF ELEMENTS

I. S. DMITRIEV (Leningrad)

The problem of indium location in the periodical system of elements by D. I. Mendeleev is considered with the help of the detailed analysis of the scientist's works.