

Zamecki, Stefan

Klasyfikacja pierwiastków chemicznych a prawo okresowości Dymitra Mendelejewa : w setną rocznicę odkrycia prawa okresowości w chemii

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 14/2, 233-258

1969

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



Stefan Zamecki

KLASYFIKACJA PIERWIĄSTKÓW CHEMICZNYCH A PRAWO OKRESOWOŚCI DYMITRA MENDELEJEWA

W SETNĄ ROCZNICĘ ODKRYCIA PRAWA OKRESOWOŚCI W CHEMII

Odkrycie prawa okresowości w chemii, jak każde osiągnięcie naukowe, ma swoją historię, i to — jak sądzić można — historię jeszcze nie zakończoną.

Problemem centralnym, na którego tle wyrasta zagadnienie odkrycia i interpretacji prawa okresowości w chemii, jest bodaj że problem klasyfikacji w ogóle, a klasyfikacji pierwiastków w szczególności. Problem ten, żywy w epoce D. I. Mendelejewa a także i obecnie, można wyrazić następująco: Czy w zbiorze wszelkich możliwych klasyfikacji przedmiotów, będących obiektami zainteresowań badacza danej dyscypliny naukowej, dadzą się wyróżnić takie klasyfikacje, które dzięki swym cechom charakterystycznym odznaczają się czymś osobliwym z teoretycznego punktu widzenia a przeto mogą być nazwane „naturalnymi”, czy też wszelkie klasyfikacje są tworam i „sztucznymi”, których wytwarzanie poddyktowane jest jedynie względami wygody, przydatności praktycznej, walorami estetycznymi *etc.*? W zależności od wyboru określonego stanowiska w kwestii klasyfikacji otrzymać można dwie interpretacje wszelkiego prawa naukowego. Interpretacje te nazwę odpowiednio — interpretacją naturalną oraz konwencjonalną.

Ponieważ nie chcę fetyszyzować określenia: klasyfikacja naturalna, przyjmuję regułę zalecaną przez K. Ajdukiewicza, która głosi, co następuje: „Podział logiczny jakiegoś pojęcia *A* jest wskazany, gdy mamy zdać sprawę z własności przedmiotów *A* z pewnego punktu widzenia, a przedmioty *A* z tego punktu widzenia bardzo się różnią. Wtedy wskazane jest wyróżnienie różnych grup w obrębie wszystkich przedmiotów *A* w taki sposób, by przedmioty należące do tej samej grupy, z interesującego nas punktu widzenia, były bardziej do siebie podobne niż przedmioty wzięte z dwu różnych grup. Podział taki nazywa się podziałem z tego punktu widzenia naturalnym. Zależnie od tego, z jakiego punktu widzenia interesujemy się przedmiotami *A*, taki lub inny podział przedmiotów *A* będzie podziałem naturalnym. [...] Żaden podział nie jest bezwzględnie naturalny; epitet «naturalny» może przysługiwać podziałowi tylko w odniesieniu do pewnego punktu widzenia”¹.

Wyrażając się z aprobatą o słuszności stanowiska zorientowanego naturalnie w kwestii klasyfikacji, nie chcę przez to powiedzieć, jakoby limitowało ono rozstrzygnięcie pytania, czy istnieje tylko jeden system klasyfikacji naturalnej. W tej kwestii zajmuję stanowisko umiarkowane stwierdzając, iż dany system klasyfikacyjny nosi znamiona systemu na-

¹ K. Ajdukiewicz, *Logika pragmatyczna*. Warszawa 1965, ss. 49—50.

turalnego wówczas, gdy jest oparty na jakiejś teoretycznej podstawie. Jednocześnie uznają tezę, iż o wyborze określonego systemu naturalnego decyduje nie tylko aspekt badanej rzeczywistości, lecz także względy o charakterze logicznym, np. zasada korespondencji zastosowana do określonych teorii, na których gruncie dokonuje się klasyfikacji naturalnych. Dopuszczam więc możliwość zmodyfikowania jakiejś klasyfikacji naturalnej, gdy pewna teoria, staje się szczególnym wypadkiem jakiejś innej teorii, która jest uznana za obowiązującą. W jakiej mierze powyższe uwagi dotyczą układu Mendelejewa, pozostaje do zbadania w niniejszym artykule.

Z HISTORII ODKRYCIA PRAWA OKRESOWOŚCI

Już w chemii okresu przedlavoisierowskiego można doszukiwać się poglądów, iż przez pierwiastek chemiczny rozumieć należy substancję nierozkładalną zarówno metodami chemicznymi, jak i fizycznymi. Autorstwo tego poglądu przypisuje się R. Boyle'owi. Owa definicja pojęcia pierwiastka chemicznego stała się następnie podstawą do sformułowania tzw. prawa zachowania pierwiastków, które tak ujął W. Ostwald: „Oto jego treść: oznaczamy w jakichkolwiek ciałach chemicznych jakoś i ilość pierwiastków ciała te tworzących; żadnymi środkami jakości i liczby pierwiastków zmienić nie zdołamy. Innymi słowy: analiza elementarna związków chemicznych daje zawsze te same wyniki, niezależnie od fizycznych i chemicznych przemian, którym te ciała poddamy”².

Definicja pierwiastka chemicznego została więc przekształcona w prawo nauki, mimo że była to — ze względów logicznych — operacja niedopuszczalna. Z punktu widzenia odkrycia prawa okresowości nie miała ona zresztą większego znaczenia. Prace A. Lavoisiera i J. Daltona w zasadzie niczego nowego poza tym nie wniosły do charakterystyki pierwiastka chemicznego, jeżeli by nie liczyć przekonania twórcy dziewiętnastowiecznej atomistyki o własnościowej i egzystencjalnej niezależności pierwiastków chemicznych. Pogląd ten doprowadził ostatecznie do niesłusznego przeciwstawiania sobie poszczególnych pierwiastków chemicznych, i to zarówno w aspekcie własnościowym, jak egzystencjalnym, a następnie do negacji hipotezy o jedności materialnej świata.

L. Bruner tak pisał na ten temat: „Zasadniczym faktem, wskazującym nam na istnienie pierwiastków, jest nie dająca się zmniejszyć wielorakość zjawisk chemicznych, przez nie wywoływana. Liczbę tej wielorakości uważajmy chwilowo za zupełnie niezmienną; zachodzi jednak i wtedy pytanie, czy rodzaj jej jest zawsze jednakowy, czy indywidualizacja pierwiastków jest zawsze jednakowa, czy też nie. Jednym słowem, czy pierwiastki są wszystkie zupełnie odrębnymi od siebie indywidualiami, czy też przeciwnie — są znów między sobą powiązane różnymi analogiami na pewne zbiorowiska wyższego rzędu, na grupy, na rodziny naturalne pierwiastków. Oczywiście, że pytanie to ma dla hipotez o jedności materii znaczenie podstawowe: jeżeli uważamy pierwiastki za produkt jednorazowy stworzenia lub za coś istniejącego i danego pierwotnie, to nie mamy żadnej zasady, by spodziewać się pewnych prawidłowych analogii między pierwiastkami. Gdy przeciwnie, przypisywać im chcemy wspólne pochodzenie z jakiejś bądź jednej substancji, to musimy oczeki-

² W. Ostwald, *Jak powstała chemia*. Lwów 1910, s. 14.

wać, że naturalna przyczyna organizująca pierwiastki działała według pewnych praw i te prawa odzwierciedlą się w dostrzegalnych dziś między pierwiastkami prawidłowościach”³.

Uwagi Brunera mają pierwszorzędne znaczenie, stawiają bowiem — niezmiernie doniosły z punktu widzenia filozoficznego i naukowego — problem interpretacji prawa okresowości w chemii.

Ale wróćmy jeszcze do chemików pierwszej połowy XIX w. Na tle dość zgodnych a jednostronnych zarazem ich poglądów należy podkreślić odmienność — opublikowanego w latach 1815—1816 — stanowiska W. Prouta, angielskiego lekarza, fizjologa i chemika jednocześnie, twórcy protylitycznej hipotezy budowy materii⁴. Zauważył on, iż wiele spośród znanych wówczas pierwiastków chemicznych charakteryzuje się wartościami ciężaru atomowego będącymi wielokrotnościami wartości ciężaru atomowego wodoru. Wyciągnął stąd wniosek, iż muszą istnieć zależności egzystencjalne między wodorem a pozostałymi pierwiastkami, przypuszczając ponadto, iż wodór stanowi pramaterię, z której zbudowane są pozostałe substancje. W świetle współczesnych odkryć (zwłaszcza odkrycia protonu i neutronu) hipoteza Prouta wydaje się interesująca, aczkolwiek w ubiegłym wieku nie zyskała powodzenia, gdyż nie potwierdziły jej ściślejsze ustalenia wartości ciężarów atomowych.

Na początku XIX w. zebrano już tak wiele materiału doświadczalnego w zakresie własności pierwiastków chemicznych i ich związków, iż problem klasyfikacji pierwiastków stał się zagadnieniem pierwszej wagi. Okazało się, że pierwiastki nie stanowią odrębnych indywidualności chemicznych, lecz że dadzą się między nimi wyróżnić pewne grupy wyodrębnialne na zasadzie bardziej lub mniej wyraźnie zaznaczonych podobieństw. Podobieństwa te mają przede wszystkim charakter chemiczny. Stwierdzono np. rzucającą się w oczy analogię własności chemicznych u takich pierwiastków, jak potasowce, wapniowce, chlorowce, itd. Dało to z kolei podstawę do poszukiwania prawidłowości ilościowych przy założeniu, iż jeżeli istnieją, to dadzą się przedstawić liczbowo. Punktem wyjścia była teza Daltona, iż jakością atrybutywną pierwiastka chemicznego jest wartość ciężaru atomowego. Stąd też przypuszczenie, iż pierwiastki analogiczne pod względem chemicznym wykazywać powinny jakieś prawidłowości w zakresie wartości ciężarów atomowych.

W niniejszym artykule pragnę zwrócić uwagę na niektóre tylko próby klasyfikacji pierwiastków podejmowane w XIX w. Interesujące jest przede wszystkim spostrzeżenie J. W. Döbereinera, iż wartości ciężarów atomowych pierwiastków podobnych wykazują dwa rodzaje prawidłowości. Jeden z nich spotykamy u pierwiastków z rodziny żelazowców i platynowców, gdzie wartości ciężarów atomowych różnią się nieznacznie od siebie — jest to wypadek dość rzadki. Drugi rodzaj prawidłowości spotykany jest częściej: pierwiastki podobne różnią się znacznie co do wartości ciężarów atomowych a różnice te są stałe; niejednokrotnie dadzą się one wyrazić wielokrotnością pewnej wartości podstawowej. W 1817 r. Döbereiner wykazał, że wapń, stront oraz bar, pierwiastki o charakterze podobnym, tworzą triadę wyróżniającą się tym, iż wartość ciężaru atomowego pierwiastka środkowego jest w przybliżeniu średnią

³ L. Bruner, *Pojęcia i teorie chemii*. Warszawa 1904, s. 184.

⁴ Podane w tym rozdziale artykułu przykłady z historii chemii zaczerpnięto z prac: J. R. Partington, *A History of Chemistry*. T. 3. London 1962; M. Giua, *Storia della chimica*. Torino 1962.

arytmetyczną wartości ciężarów atomowych pierwiastków skrajnych. Spostrzeżenie to uzupełnił on w 1829 r., rozszerzając je na inne rodziny pierwiastków podobnych.

Zupełnie podobną próbę przedstawił w 1850 r. M. Pettenkofer. Zauważył, że przyjęte wówczas wartości ciężarów atomowych pierwiastków analogicznych różnią się od siebie o wielokrotność liczby 8. Np.:

Li = 7	Mg = 12
Na = 7 + 16 = 23	Ca = 12 + 8 = 20
K = 23 + 16 = 39	Sr = 20 + 24 = 44
	Ba = 44 + 24 = 68.

Sam Pettenkofer określa zasadę triad (nie wymieniając nazwiska Döbereinera) jako czysto akcydentalną, mimo to poglądy jego są z nią, jak można zauważyć, całkowicie zgodne.

W 1851 r. J. B. A. Dumas zestawiał następującą tablicę pierwiastków podobnych:

N = 14
P = 14 + 17 = 31
As = 14 + 17 + 14 = 75
Sb = 14 + 17 + 88 = 119
Bi = 14 + 17 + 176 = 207.

Ostatecznie J. P. Cooke zaproponował w 1854 r. kilka grup pierwiastków podobnych, których wartości ciężarów atomowych wyrażał wzorami: $8 + 9n$, $8 + 8n$, $8 + 6n$, $6 + 5n$ itd.

Wydaje się, że nie ma potrzeby dalszego mnożenia przykładów, które by miały uzasadnić tezę, iż w pierwszej połowie XIX w. próby klasyfikacji pierwiastków chemicznych podejmowano wielokrotnie. Oparte one były na tej samej zasadzie: na przyjęciu ciężaru atomowego jako wielkości charakteryzującej jednoznacznie pierwiastek chemiczny, a zmieniającej wartość w obrębie danej rodziny w sposób prawidłowy. Przytoczone przykłady potwierdzają fakt istnienia prawidłowości ilościowych dla niektórych przynajmniej pierwiastków chemicznych. Podział pierwiastków na poszczególne rodziny możemy traktować jako chemiczny system klasyfikacji, jest on bowiem dokonany przy zastosowaniu kryterium podobieństwa chemicznego. Czy jest on podziałem naturalnym?

Badacze, których poglądy przedstawiliśmy, nie dysponowali jeszcze pojęciem wartościowości, głosili je bowiem przed ogłoszeniem przez E. Franklanda w 1852 r. teorii wartościowości pierwiastków chemicznych. Niemniej podstawa teoretyczna ich systemów klasyfikacyjnych jest zasadniczo z teorią wartościowości tożsama. Nie ma przeto powodu, aby odmawiać poczynionym klasyfikacjom miana naturalnych.

Inną sprawą natomiast jest kwestia przyjęcia lub odrzucenia danego naturalnego systemu klasyfikacyjnego. Faktem niepodważalnym jest, iż w ramach klasyfikacji Döbereinera, Pettenkofera, Dumasa i in. nie mogło zjawić się zagadnienie więzi między izolowanymi zrazu rodzinami pierwiastków podobnych, nie udało się bowiem wykryć takiej prawidłowości, która objęłaby swym zasięgiem wszystkie pierwiastki. Pewną rolę odegrało tutaj błędne utożsamienie pojęcia ciężaru atomowego z pojęciem równoważnika chemicznego. Dlatego należy zgodzić się w pełni ze słowami

Brunera, który wyraził przekonanie, „iż tylko przy pewnych wartościach ciężarów atomowych występuje między pierwiastkami doniosła dla zrozumienia chemicznych analogii prawidłowość; weźmy inne wartości równoważnikowe — a prawidłowość zniknie; nauka stanie się o jedno zagadnienie, o jeden systemat uboższa”⁵.

Problemem centralnym staje się więc zagadnienie redukcji poszczególnych prawidłowości cząstkowych do jednej prawidłowości podstawowej. Jest to już nowy okres w historii chemii, w którym godne uwagi prace podjęli m.in. tacy uczeni, jak A. E. Beguyer de Chancourtois, J. Newlands, W. Odling, L. Meyer⁶, a wreszcie D. I. Mendelejew (1834—1907).

DYMITRA MENDELEJEWA KLASYFIKACJA PIERWIASTKÓW A ODKRYCIE PRAWA OKRESOWOŚCI W CHEMII

Dość prozaiczny był bodziec, który pchnął Mendelejewa w kierunku dokonania klasyfikacji pierwiastków chemicznych. W styczniu 1869 r. Mendelejew przystąpił do pisania dwóch pierwszych rozdziałów drugiego tomu swej podstawowej książki *Osnowy chemii*. Wychodząc z początkowo przyjętej przez siebie zasady omawiania pierwiastków na podstawie ich wartościowości, Mendelejew rozpoczyna ten tom od potasowców jako pierwiastków jednowartościowych. Po napisaniu dwóch pierwszych rozdziałów staje przed nim zagadnienie, jaką grupę pierwiastków omówić następnie. Sprawa skomplikowała się o tyle, iż pomiędzy typowymi metalami jednowartościowymi, jakimi są potasowce, a typowymi metalami dwuwartościowymi, jakimi są wapniowce, znajdują się miedziowce o charakterze niejako przejściowym: w pewnych związkach występują one jako jednowartościowe, w innych zaś — jako dwuwartościowe.

Początkowo Mendelejew zamierzał omówić miedziowce bezpośrednio po potasowcach, jednakże zmienił plany i zaczął szukać innej zasady, na

⁵ L. Bruner, *op. cit.*, ss. 187—188.

⁶ Ciekawą próbę klasyfikacji pierwiastków podjął A. E. Beguyer de Chancourtois (1819—1886), profesor paryskiej Szkoły Górniczej, autor wielu prac z zakresu mineralogii, geologii, chemii i matematyki. W 1862 r. opracował on systematykę pierwiastków chemicznych, zwracając po raz pierwszy uwagę na periodyczne powtarzanie się ich własności. De Chancourtois umieścił pierwiastki na powierzchni bocznej walca i nazwał swój model „śrubą telluryczną” (przy okazji warto wspomnieć, że podobną próbę podjął po 26 latach Anglik G. J. Stoney, proponując jako model układu pierwiastków spiralę logarytmiczną). Klasyfikacja de Chancourtois nie spotkała się jednak z zainteresowaniem Akademii Francuskiej. W 1864 r. J. Newlands (1838—1898), chemik angielski, uszeregował pierwiastki w miarę wzrastających wartości ich ciężaru atomowego. Okazało się przy tym, iż pierwiastki podobne pod względem chemicznym powtarzają się w skonstruowanej tablicy w sposób prawidłowy. Prawidłowość tę Newlands określił mianem „prawa oktaw”. W 1865 r. przygotował „skróconą” tablicę pierwiastków i w marcu 1866 r. przedstawił ją Londyńskiemu Towarzystwu Chemicznemu. Oceniono ono nieprzychylnie pracę Newlandsa i tylko ignorancji mecenasów chemii angielskiej można przypisać fakt, iż badania Newlandsa zostały przerwane. W 1865 r. W. Odling (1829—1921), również Anglik, opublikował tablicę pierwiastków, także opartą na podobieństwie chemicznym oraz na wartościach ciężaru atomowego. Tablica ta bardzo przypomina pierwszą systematykę Mendelejewa z 1869 r. Wreszcie w 1868 r. Lothar Meyer (1830—1895), chemik niemiecki, zbudował układ pierwiastków na podstawie ich analogii chemicznych oraz wartości ciężaru atomowego. Układ ten opublikował Meyer dopiero w swym pierwszym artykule na temat prawa okresowości w 1870 r. O wszystkich wymienionych i wielu innych próbach, pracach, badaniach w omawianym zakresie zob. szczególnie w publikacjach wymienionych w przypisie 4.

której podstawie można by ułożyć pierwiastki w ich naturalne grupy. Podstawę tę, jak się dalej okaże, widział Mendelejew w szeroko pojętym podobieństwie chemicznym pierwiastków (nie tylko więc w ich wartościowości) oraz w wartościach ich ciężarów atomowych. Słusznie zatem zauważa radziecki komentator dzieł Mendelejewa B. M. Kiedrow, iż „pytanie, jaką grupę metali należało wyklądać po grupie metali alkalicznych, przekształca się z pytania metodycznego w niezwykle istotny problem metodologiczny”⁷.

Nie wchodząc zbytnio w szczegóły, zajmę się pierwszą Mendelejewowską klasyfikacją pierwiastków chemicznych. Na podstawie materiałów znajdujących się w archiwach leningradzkich i moskiewskich można stwierdzić, iż powstała ona w lutym 1869 r.⁸. Nosi nazwę *Opyt sistiemy elementow osnowannoj na ich atomnom wiesie i chimiczeskom schodstwie*⁹. Układ ów, opublikowany po raz pierwszy 1 marca 1869 r., wszedł w skład pierwszego artykułu Mendelejewa na temat prawa okresowości cech pierwiastków chemicznych: *Sootnoszenije swojstw s atomnom wiesom elementow*¹⁰. Ponieważ pierwsza próba klasyfikacji stanowi niezwykle istotny z punktu widzenia chemicznego przyczynek do sformułowanego przez Mendelejewa prawa okresowości, przytaczamy ją w niniejszym artykule w całości (tablica I).

Układ ten ma pewne zalety w stosunku do klasyfikacji przedmendelejewowskich. Niewątpliwie jego zaletą jest olbrzymi zasięg, obejmuje on bowiem aż 63 pierwiastki spośród 64 znanych Mendelejewowi. Słuszne jest także zbliżenie do siebie poszczególnych grup pierwiastków podobnych, co daje możliwość poszukiwania prawidłowości podstawowej, obowiązującej w obrębie wszystkich pierwiastków objętych klasyfikacją. Godne uwagi jest wreszcie pozostawienie miejsc pustych dla pierwiastków, których istnienie nie zostało wówczas wykazane.

W odniesieniu do tak dokonanej klasyfikacji można jednakże postawić również kilka zarzutów: 1) Wartości ciężarów atomowych są niejednokrotnie oznaczone w sposób niewłaściwy: a) występuje tendencja do zaokrąglania wartości ciężarów atomowych do liczb całkowitych (zapewne pod wpływem Prouta); b) w kilku wypadkach wartość ciężaru atomowego myli się z wartością równoważnika chemicznego (np. U = 116, In = 75,6, Th = 118). 2) Własności pierwiastków umieszczonych w tych samych grupach naturalnych są niejednokrotnie ocenione niezgodnie ze współczesną nam wiedzą o nich, np. w jednej grupie znalazły się takie pierwiastki, jak Mn, Rh czy też Ca, Sr, Ba, Pb, itp. 3) Tablica jest mało przejrzysta i trudno z niej korzystać.

Pierwsza Mendelejewowska klasyfikacja pierwiastków budowana jest na tej samej zasadzie, co klasyfikacja Odlinga, a zwłaszcza Meyera. Punktem wyjścia jest dążność do szeregowania pierwiastków w miarę wzrastających wartości ich ciężarów atomowych przy jednoczesnym uwzględnianiu podobieństwa chemicznego. Sam Mendelejew w związku z tym pisał: „W proponowanym układzie za podstawę do określenia miejsca pierwia-

⁷ B. M. Kiedrow, *Filosofskij analiz pierwych trudow D. I. Mendelejewa o periodiczeskom zakonie*. Moskwa 1959, s. 28.

⁸ Por.: tamże, ss. 20—37.

⁹ Klasyfikacja znajduje się w zbiorze artykułów Mendelejewa na temat prawa okresowości: D. I. Mendelejew, *Periodiczeskij zakon*. Pod redakcją B. M. Kiedrowa. Moskwa 1958, s. 9.

¹⁰ Tamże, ss. 10—11.

Tablica I

Tablica pierwiastków chemicznych D. I. Mendelejewa z 1 III 1869

			Ti = 50	Zr = 50	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pt = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	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?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

stka służy właściwy mu ciężar atomowy. Porównanie znanych dotychczas grup ciał pod względem ciężaru ich atomów prowadzi do wniosku, iż sposób rozłożenia pierwiastków na podstawie ich ciężaru atomowego nie pozostaje w sprzeczności z naturalnym podobieństwem, jakie występuje wśród pierwiastków, lecz przeciwnie, wprost na nie wskazuje”¹¹.

Tak więc o miejscu pierwiastka w układzie Mendelejewa decydują niejako dwie współrzędne: wartość ciężaru atomowego oraz przynależność do określonej grupy naturalnej — ta ostatnia symbolizowana jest przeważnie za pomocą pojęcia wartościowości. Taki wybór kryteriów klasyfikacji miał poważną konsekwencję: w proponowanym układzie powstały miejsca puste. Mendelejew, jak gdyby wyprzedzając swe następne prace teoretyczne, stawia już w pierwszym układzie ważną niezmiernie hipotezę o istnieniu trzech pierwiastków jeszcze nie odkrytych (o wartości ciężarów atomowych: 45, 68, 70).

¹¹ Tamże, s. 18. Tu i poniżej cytaty z Mendelejewa przełożył bądź autor artykułu, bądź tłumacz wymieniony w odpowiednim przypisie.

Oczywiście łatwo zauważyć, iż wyróżnione dwie zasady klasyfikacyjne nie spełniają się w układzie bez wyjątków. Np. po tellurze — o wartości ciężaru atomowego 128, następuje jod — o wartości ciężaru atomowego 127. W sprawie tej Mendelejew pisał: „W przedstawionych wyżej zestawieniach rzuca się w oczy prawidłowa zmienność ciężarów atomowych w rzędach poziomych oraz w kolumnach pionowych. Jedynie ciężar telluru zdaje się wykazywać odstępstwo, nie wykluczone jednak, iż jest on oznaczony niedokładnie i jeżeli zamiast 128 przyjmiemy tu ciężar atomowy 126—124, to układ okaże się całkowicie dokładny”¹². Lecz dalszy rozwój chemii wykazał, iż odstępstwa od prawidłowości wzrostu wartości ciężarów atomowych mają inne uzasadnienie.

Wybór ciężaru atomowego jako jednego z parametrów charakteryzujących miejsce pierwiastka w naturalnym układzie pierwiastków ma długą tradycję, wywodzącą się od I. Newtona. Mendelejew, pozostając pod olbrzymim wpływem angielskiego fizyka, poświęcił w swoich publikacjach wiele miejsca zastosowaniu mechaniki w chemii. Ciężar atomowy traktował on jako wielkość niezmienną pierwiastków chemicznych. Gorzej było z drugim parametrem, mianowicie z wartościowością, która nie spełniała wymogu niezmienności dla danego pierwiastka. Na tym etapie prac w zakresie klasyfikacji pierwiastków chemicznych nie mógł się jednak Mendelejew dopracować właściwego zrozumienia roli i znaczenia tej wielkości w budowanym przez siebie systemie klasyfikacyjnym.

Spróbujemy teraz przedstawić rezultaty badań Mendelejewa na podstawie pierwszego jego artykułu na temat klasyfikacji pierwiastków chemicznych. Oto one¹³:

- 1) Pierwiastki ułożone w miarę wzrostu wartości ich ciężarów atomowych wykazują periodyczność własności.
- 2) Pierwiastki podobne różnią się nieznacznie co do wartości ciężaru atomowego lub też wykazują prawidłowy jego wzrost.
- 3) Ułożenie pierwiastków (lub ich grup) w miarę wzrostu wartości ciężaru atomowego odpowiada ich wartościowości.
- 4) Najbardziej rozpowszechnione w przyrodzie pierwiastki chemiczne odznaczają się względnie małymi wartościami ciężaru atomowego.
- 5) Wartość ciężaru atomowego określa charakter pierwiastka.
- 6) Należy oczekiwać odkrycia nie znanych jeszcze pierwiastków, np. podobnych do Al i Si o wartościach ciężarów atomowych 65—75.
- 7) Wartość ciężaru atomowego danego pierwiastka może być poprawiona, jeżeli znane są jego analogi.
- 8) Można ustalić analogi danego pierwiastka, znając wartości ich ciężarów atomowych.

Uderzający jest nacisk, jaki Mendelejew kładzie, mówiąc o roli ciężarów atomowych w wyprowadzaniu konsekwencji ze zbudowanego przez siebie układu pierwiastków. Jedną z takich konsekwencji jest odkrycie prawa okresowości.

Zwykle historycy chemii są ostrożni w deklarowaniu się wyraźnie, czy Mendelejew naprzód zbudował układ pierwiastków, a dopiero później odkrył prawo okresowości, czy też kolejność była odwrotna. Niektórzy z nich pomijają sprawę milczeniem, które znamionuje brak zainteresowania tą kwestią. Inni utożsamiają układ pierwiastków z prawem okresowo-

¹² Tamże, s. 20.

¹³ Por.: tamże, ss. 30—31.

ści. Jeszcze inni otwarcie twierdzą, iż na podstawie analizy prac Mendelejewa trudno rozstrzygnąć, co było pierwsze.

W związku z tym problemem nasuwają się następujące uwagi.

Prawo okresowości sformułował Mendelejew w 1869 r. we wspomnianym już artykule o znamienym tytule *Sootnoszenije swojstw s atomnym wiesom elementow*. W żadnej z poprzednich publikacji Mendelejewa nie znajdujemy wzmianki na temat prawa okresowości. Jak wiadomo zarazem, Mendelejew dopiero w tymże artykule z 1869 r. zajmuje się bliżej ciężarem atomowym, poprawiając nawet jego wartości dla niektórych pierwiastków. Warto zwrócić uwagę, iż poprawki takie są jednak bardzo nieznaczne i w zasadzie Mendelejew akceptuje przyjęte przez ogół współczesnych mu chemików wartości ciężarów atomowych. Wynika stąd konsekwencją, iż prawo okresowości nie spełnia się bez wyjątku dla całego zbioru pierwiastków umieszczonych w tablicy Mendelejewa.

Fakt ów trudno przecenić, jeżeli chcemy rozstrzygnąć postawiony przez nas problem. Wskazuje on — naszym zdaniem — bezspornie, iż była tylko jedna możliwa droga odkrycia prawa okresowości: odczytanie go z wprzódki zbudowanego układu pierwiastków.

Prawo to głosiło, że własności pierwiastków są funkcją periodyczną wartości ich ciężarów atomowych. Nie chcemy bynajmniej twierdzić, że wymienione prawo wynikało ze zbudowanego układu pierwiastków. Wprost przeciwnie, w niektórych wypadkach było wręcz sprzeczne ze strukturą samego układu (por. tablicę I). Interpretacja ta zatem nie tylko nie przeczy naukowej wartości pracy Mendelejewa, lecz nawet wskazuje na olbrzymi wysiłek myślowy autora we wstępnej już fazie badań nad prawem okresowości. Potem zaś prawo stało się dla Mendelejewa główną, wiodącą ideą w uściśleniu i rozbudowie układu pierwiastków.

Nie sposób zaprzeczyć, iż idea okresowości w chemii, aczkolwiek zwykle nie wypowiedziana *explicite*, w drugiej połowie XIX w. stanowiła obiekt zainteresowań wielu badaczy¹⁴. Mendelejewowi jednak przypisywać będziemy autentyczne autorstwo sformułowania prawa okresowości w chemii, przyznając jednocześnie, iż nie on jeden był autorem naturalnej klasyfikacji pierwiastków chemicznych.

PERIODYCZNOŚĆ WŁASNOŚCI PIERWIASTKÓW CHEMICZNYCH

Kiedy w 1869 r. Mendelejew sformułował prawo okresowości, wyrażało ono ogólną zależność własności pierwiastków od ich ciężaru atomowego. Zależność ta miała, wedle Mendelejewa, charakter periodyczny. Taka jest treść prawa okresowości. W drugim tomie podręcznika *Osnowy chimii* Mendelejew pisał: „... jeżeli wszystkie pierwiastki rozłożyć w szereg w miarę wzrostu wartości ich ciężaru atomowego, to otrzyma się periodyczną powtarzalność własności. Wyraża się to prawem okresowości: własności ciał prostych, jak również formy i własności związków pierwiastków pozostają w periodycznej zależności (lub, w ujęciu algebraicznym, tworzą funkcję okresową) od wartości ciężarów atomowych pierwiastków”¹⁵.

¹⁴ Pierwszy na tę ideę zwrócił uwagę A. E. Beguyer de Chancourtois; por. przypis 6.

¹⁵ D. I. Mendelejew, *Osnowy chimii*. T. 2. Wyd. 5 pośmiertne. Moskwa 1948, ss. 80—81.

W tak ogólnym sformułowaniu prawo okresowości było prawie że nieprzydatne dla celów wyjaśniania i przewidywania naukowego. Nieodzowna była jego konkretyzacja. Służyły temu dalsze prace Mendelejewa z lat 1869—1871: *Ob atomnom objomie prostych tieł*, *O miestie cerija w sistemie elementow*, *Jestiestwiennaja sistiem elementow i primienienije jejo k ukazaniu swojstw nieotkrytych elementow* oraz *Pieriodiczeskaja zakonost' chemiczeskich elementow*¹⁶.

W pierwszym z wymienionych artykułów Mendelejew wskazuje, iż wartości objętości atomowych różnych pierwiastków pozostają w periodycznej zależności od wartości ich ciężarów atomowych; wyraża przy tym przekonanie, iż należy wyróżnić dwa rodzaje wielkości fizycznych: addytywne i nieaddytywne. Przykładem wielkości addytywnej jest ciężar cząsteczkowy związku chemicznego, będący sumą ciężarów atomowych poszczególnych pierwiastków składowych. Jako przykład wielkości nieaddytywnej podaje Mendelejew objętość, twierdząc, iż „na podstawie objętości związku nie można sądzić o objętości części składowych”¹⁷. Uwaga ta jest interesująca z punktu widzenia ewentualnej krytyki koncepcji mechanistycznych, rozpowszechnionych w nauce XIX w., zwłaszcza jako wypowiedź Mendelejewa, który pozostawał pod olbrzymim wpływem mechaniki newtonowskiej.

Najważniejsze jednak są prace Mendelejewa o charakterze czysto chemicznym. We wspomnianym artykule *Jestiestwiennaja sistiem elementow* — ukończonym 29 XI 1870, ogłoszonym zaś w 1871 r. — znajdujemy zupełnie nowy układ pierwiastków, zwany zwykle „naturalnym układem okresowym” albo po prostu „układem okresowym” (tablica II)¹⁸. Przypomina on tablice pierwiastków, spotykane dziś w podręcznikach chemii; jest to tzw. krótka postać układu okresowego. W nowym układzie Mendelejewa z 1870 r. pierwiastki zostały umieszczone w 8 grupach, w 10 rzędach (wydzielone zostały 2 rzędy pierwiastków tzw. typowych, inaczej zwanych charakterystycznymi). Grupy pionowe obejmują pierwiastki podobne; ponadto tam, gdzie podobieństwo własności zaznacza się szczególnie wyraźnie, wyodrębnione są podgrupy. I tak, w pierwszej grupie widzimy 2 podgrupy pierwiastków analogicznych: potasowce oraz miedziowce. Podobnie jest w innych grupach układu okresowego.

Bruner pisał o nim: „Analogia tej tablicy do schematu związków organicznych rzuca się od razu w oczy. Pierwiastki analogiczne, stojące w jednakowych kolumnach prostopadłych, odpowiadają szeregom homologicznym, np. homologicznym węglowodorom, alkoholom itd.; tak, jak w szeregu homologicznym wzrastają prawidłowo ciężary drobinowe, tak samo tu w każdej grupie naturalnej wzrastają prawidłowo ciężary atomowe. Pierwiastki, stojące w jednym rzędzie poziomym, odpowiadają szeregom heterologicznym, należącym do jednego rzędu, a więc np. węglowodorowi, alkoholowi, kwasowi itd. o jednakowej liczbie atomów węglowych; analogia ta nie jest czysto formalna i daje się ona posunąć dość daleko”¹⁹.

Rzeczywiście, nietrudno zauważyć stopniową zmienność własności pierwiastków, i to zarówno w grupach, jak w rzędach. Można powiedzieć,

¹⁶ Zob. D. I. Mendelejew, *Pieriodiczeskij zakon* [...], ss. 32—49; ss. 59—67; ss. 69—101; ss. 102—176.

¹⁷ Tamże, s. 48.

¹⁸ Tamże, s. 76.

¹⁹ L. Bruner, *op. cit.*, s. 190.

Tablica II

Tablica pierwiastków chemicznych D. I. Mendelejewa z 29 IX 1870

	Grupa I	Grupa II	Grupa III	Grupa IV	Grupa V	Grupa VI	Grupa VII	Grupa VIII	
Pierwiastki typowe	H=1 Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	Przejsięcie do grupy I	
O k r e s	{ Rząd 1 " 2 " 3 " 4 " 5 " 6 " 7 " 8 " 9 " 10	Na=23 K=39 (Cu=63) Zn=65 Sr=87 Cd=112 Ba=137	Al=27,3 --=44 --=68 (?Yt=88?) In=113 --=137	Si=28 Ti=50? --=72 Zr=90 Sn=118 Ce=138?	P=31 V=51 As=75 Nb=94 Sb=122	S=32 Cr=52 Se=78 Mo=96 Te=128?	Cl=35,5 Mn=55 Br=80 --=100 J=127	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63 Ru=104, Rh=104 Pd=104, Ag=108 -- -- --	
	Wyższy tlenek	R ₂ O	R ₂ O ₂ lub RO	R ₂ O ₃	R ₂ O ₄ lub RO ₂ RH ₄	R ₂ O ₅ RH ₃	R ₃ O ₆ lub RO ₃ RH ₂	R ₂ O ₇ RH	R ₂ O ₈ lub RO ₄ --
	Wyższy związek z wodorem			(RH ₅ ?)					

iz własności metaliczne pierwiastków przejawiają się tym silniej, im niżej w grupie (bądź też bardziej na lewo w rzędzie) znajduje się dany pierwiastek. Ostatecznie na dole tablicy występują wyłącznie metale, co nie jest bez znaczenia, zwłaszcza w kontekście pewnych współczesnych interpretacji układu okresowego i prawa okresowości²⁰.

W przytoczonym układzie niektóre wartości ciężarów atomowych są inne niż w omawianej w poprzedniej części artykułu Mendelejewowskiej publikacji z 1869 r. (por. tablicę I). Tak np. Mendelejew przyjmuje: U = 240, nie zaś 116; Th = 232, nie zaś 118; In = 113, nie zaś 75,6. W układzie z 1870 r. występują zarazem miejsca wolne z uwidocznionymi obok liczbami, wyrażającymi wartości ciężarów atomowych pierwiastków, co do których istnienia Mendelejew nie żywił wątpliwości i tym samym postulował podjęcie wysiłku w celu ich odkrycia. Miejsc takich jest pięć, odpowiadają one pierwiastkom o wartościach ciężarów atomowych: 44, 68, 72, 100, 137. Oprócz tego jednak występują puste całkowicie; jak się zdaje, Mendelejew nie czuł się upoważniony do wypowiedzania jakichkolwiek hipotez egzystencjalnych co do istnienia pierwiastków, które mogłyby te miejsca wypełnić.

Budując nową tablicę pierwiastków, Mendelejew korzystał ze sformułowanego przez siebie w 1869 r. prawa okresowości. Posłużyło ono do poprawienia wartości ciężarów atomowych niektórych pierwiastków, a także do postawienia hipotezy o istnieniu takich pierwiastków, jak ekaglin, ekabor, ekakrzem. Mendelejew przewidział nie tylko istnienie owych pierwiastków, ale również ich własności (i własności ich związków) oraz metody ich wykrywania i wyodrębniania z naturalnych minerałów. Przewidywania te potwierdziły się z olbrzymią dokładnością, kiedy to P. E. Lecoq de Boisbaudran w 1875 r. odkrył gal, L. F. Nilson w 1879 r. — skand, a C. Winkler w 1886 r. — german²¹.

Ważnym momentem konstrukcji układu okresowego było umieszczenie w nim VIII grupy, w której znalazły się nie tylko żelazowce i platynowce (tzw. triady), lecz także takie pierwiastki, jak miedź, srebro i złoto. Ponieważ trzy ostatnie pierwiastki występują równocześnie w I grupie, mogłoby powstać mniemanie, że autor układu okresowego nie był konsekwentny w twierdzeniu, iż miejsce pierwiastka w układzie wyznacza jednoznacznie jego własności. Jednakże wydaje się, że Mendelejew, umieszczając miedziowce w VIII grupie, chciał zaznaczyć, że pierwiastki te stanowią naturalne przejście do nowego okresu, w którym idea periodyczności byłaby również zachowana. Umieszczenie triad w układzie okresowym nie naruszało zatem prawa okresowości, jakkolwiek z chemicznego punktu widzenia było sztuczne²². Nawiasem mówiąc, jeszcze bardziej sztuczne z tego punktu widzenia było, późniejsze zresztą, umieszczenie lantanowców w układzie, potem zaś co najmniej dyskusyjne okazało się umieszczenie w nim transuranowców²³.

W układzie pierwiastków Mendelejewa znajduje też wyraz idea periodycznej zmienności wartościowości pierwiastków chemicznych. Numer grupy odpowiadać ma w zasadzie, wedle Mendelejewa, najwyższej warto-

²⁰ Por. np.: B. Trifonow, *Granice i ewolucja układu okresowego*. Warszawa 1966, ss. 171—177.

²¹ Szczegółowe informacje na ten temat podaje: B. M. Kiedrow, *Filosofskij analiz pierwych trudow* [...], ss. 209—213.

²² Por.: B. Trifonow, *op. cit.*, s. 74.

²³ Por.: G. T. Seaborg, *Transuranowce — pierwiastki wytworzone przez człowieka*. Warszawa 1966, ss. 64—71.

ściowości pierwiastka względem tlenu (por. tablicę II). Podręczniki chemii na ogół nie dość wyraźnie uwydatniają ten fakt, lub na odwrót — niejednokrotnie go przeceniają.

Zjawisko występowania tego samego pierwiastka w różnych związkach z różną wartościowością jest dosyć powszechne. Tak np. miedź tworzy szeregi związków, w których występuje na różnych stopniach utlenienia; ale numer grupy, w której miedź się znajduje (w tablicy Mendelejewa z 1870 r. grupy: I i VIII), wcale nie odpowiada najwyższej wartościowości tego pierwiastka. Prócz tego analogia pierwiastków bynajmniej nie jest kryterium, które można rozumieć jednoznacznie. W tablicy widnieją pierwiastki, które wykazują podobieństwo własności w stosunkowo znacznym obszarze warunków (np. potasowce czy też chlorowce), jednakże są w niej i takie, które wykazują podobieństwo w pewnych tylko warunkach. Tak np. analogia chromu i siarki występuje jedynie w związkach, w których pierwiastki te są sześciowartościowe, zgodnie z numerem grupy w układzie Mendelejewa. Również analogia chloru i manganu uwidacznia się tylko w związkach, w których pierwiastki te przyjmują wartościowość zgodną z numerem grupy. Fakty te świadczą, iż układ Mendelejewa nie stanowi wystarczającej podstawy do mówienia o ścisłej analogii pierwiastków chemicznych i ich związków.

„Układ Mendelejewa z wielu rzeczywiście istniejących analogii wybiera tę tylko właśnie, która odpowiadać ma wartościowości panować mającej w danej grupie. Jak względem fizycznych własności pierwiastków prawo okresowości jest «zbyt chemiczną», zbyt jednostronną teorią, gdyż nie uwzględnia zgoła wpływu warunków fizycznych, tak też i dla czysto chemicznej strony zjawisk prawo Mendelejewa jest również zbyt ciasne; nie jest ono obrazem, lecz raczej przekrojem zjawisk”²⁴. Słowa te napisał Bruner w 1903 r., podejmując, dość zresztą jednostronną, krytykę rezultatów badań Mendelejewa.

Rozważania na temat prawa okresowości byłyby jednak dość jałowe, gdybyśmy poprzestali na analizie samego prawa. Dodajmy, iż samo pojęcie „analogia”, którym posługuje się Mendelejew, nie ma wyraźnego znaczenia u odkrywcy prawa okresowości (pod tym względem również i chemia współczesna dzieli niejasność sformułowań Mendelejewa).

GRANICE MENDELEJEWOWSKIEJ PRAWIDŁOWOŚCI OKRESOWEJ PIERWIASTKÓW

Rozpatrując niezmiernie interesujący problem granic przejawiania się Mendelejewowskiej prawidłowości okresowej pierwiastków chemicznych, pragniemy zastrzec się, iż chodzi nam tutaj o kwestie związane bezpośrednio z pracami Mendelejewa, nie zaś o współczesną wersję tego problemu. W szczególności rezygnujemy więc z dyskusji na temat przejawiania się prawa okresowości na obszarze pierwiastków ziem rzadkich oraz pierwiastków sztucznych (jak przy tym wiadomo, Mendelejew bardzo sceptycznie wypowiadał się na temat ewentualnej transformacji pierwiastków, z niedowierzaniem przyjmując nawet wiadomości o wynikach badań M. Skłodowskiej-Curie i jej współpracowników).

Pytanie o granice prawa okresowości, najogólniej mówiąc, może dotyczyć: 1) „początku” i „końca” układu okresowego; innymi słowy: jaki po-

²⁴ L. Bruner, *op cit.*, s. 195.

winien być pierwszy a jaki ostatni pierwiastek naturalny w układzie okresowym? 2) czy Mendelejewowska prawidłowość okresowa, wyrażona formalnie za pomocą skonstruowanego układu okresowego, zależy od warunków zewnętrznych?

Kwestia początku i końca układu okresowego, jak sądzimy, nie zjawiała się jako zagadnienie teoretyczne od razu z powstaniem układu oraz sformułowaniem prawa okresowości w 1869 r. Ani w pracy *Sootnoszenije swojstw s atomnym wiesom elementow*, ani w następnej: *Jestiestwiennaja sistiema elementow*, Mendelejew nie podnosi tej kwestii. Przyjmuje on za fakt, empirycznie wówczas niepodważalny, iż najlżejszym pierwiastkiem jest wodór, nie wypowiada się natomiast, jaki jest pierwiastek najcięższy. W tablicy z 1870 r. wprawdzie pozostawił Mendelejew puste miejsce w VII grupie (ostatnim pierwiastkiem w tablicy jest $U = 240$), jednakże na podstawie przynoszącego ją artykułu nie można wyrobić sobie żadnego poglądu co do zdania autora na temat końca układu okresowego.

Dopiero w artykule *Pieriodiczeskaja zakonnost'* (z 1871 r.) Mendelejew zarysował swe stanowisko, nader zresztą ostrożnie. „Gdy rozważa się problemy stanowiące przedmiot niniejszego artykułu, rodzi się pytanie: czy liczba pierwiastków jest skończona, czy też nieskończona? Sądząc po ograniczoności oraz, można by rzec, zamkniętości systemu znanych dotychczas pierwiastków; sądząc po tym, iż w kamieniach meteorytowych, na słońcu i gwiazdach istnieją takie same pierwiastki, jakie znamy; sądząc po tym, że przy wysokim ciężarze atomowym niwelują się kwasowe własności pierwiastków, oraz zwracając uwagę na to iż, większość pierwiastków o wysokim ciężarze atomowym stanowią trudno utleniające się metale ciężkie — wolno mniemać, iż liczba dostępnych nam pierwiastków jest bardzo ograniczona, i jeżeli istnieją jakieś nowe pierwiastki ciężkie wewnątrz Ziemi, to liczba ich i wielkość ich zasobów jest bardzo niewielka”²⁵.

Zagadnienie początku i końca układu okresowego — w tej fazie badań nad prawem okresowości — nie mogło doczekać się, oczywiście, jakichkolwiek rozstrzygnięć merytorycznych, zbyt jeszcze mało bowiem istniało danych doświadczalnych. Z tego względu niektórzy historycy nauki wypowiadają przekonanie, iż „Mendelejew traktował prawo okresowe jako czyste empiryczne stwierdzenie faktu”²⁶.

Problem zasięgu prawa okresowości stanął na nowo, gdy pod koniec XIX w. J. W. Rayleigh, W. Ramsay i M. W. Travers wykryli pierwiastki nieczynne chemicznie, tzw. gazy szlachetne. Mendelejew początkowo sceptycznie ustosunkował się do tego faktu. Z biegiem lat jednak zmienił zdanie i umieścił nowo odkryte pierwiastki w swym układzie, tworząc z nich grupę zerową²⁷. W artykule Mendelejewa z 1902 r. *Popytka chemiczeskogo ponimanija mirowogo efira* znajdujemy nową tablicę pierwiastków chemicznych; obejmuje ich ona 71, łącznie z 6 gazami szlachetnymi (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

W nowej tablicy nader interesująca jest właśnie owa grupa zerowa, w której obok gazów szlachetnych występują także 2 hipotetyczne pierwiastki: X i Y, nazwane przez Mendelejewa: miuton i koron. Mendelejew

²⁵ D. I. Mendelejew, *Pieriodiczeskij zakon* [...], s. 157.

²⁶ W. C. Dampier, *A History of Science*. Cambridge 1948, s. 212.

²⁷ Pojęcie grupy zerowej pierwszy wprowadził w 1900 r. belgijski uczoney A. Erera. Por.: B. Trifonow, *op. cit.*, s. 70.

próbował potem obliczyć wartości ciężarów stomowych postulowanych przez siebie pierwiastków oraz ustalić ich własności²⁸. Z istnieniem niutonu (nazwanego inaczej eterem kosmicznym albo światowym) oraz koronu wiązał bowiem nadzieje na rozszerzenie zasięgu prawa okresowości poza obszar aktualnie znanych mu z doświadczenia pierwiastków, gdyż, jak pisał: „... nigdy nie przychodziło mi do głowy, że właśnie wodór powinien rozpoczynać układ okresowy pierwiastków...”²⁹.

Lecz sprawa przesunięcia dolnej granicy stosowalności prawa okresowości stała się żywa dopiero wówczas, gdy nowe badania eksperymentalne i teoretyczne w zakresie fizyki postawiły problem interpretacji prawa okresowości; rozstrzygnięcie tego problemu było zasługą uczonych już XX w.

O ile próby zmiany dolnej granicy stosowalności prawa okresowości wydawać się mogą — z punktu widzenia chemicznego — jałowe, o tyle rozważania dotyczące górnej granicy nie były z tego punktu widzenia bez znaczenia. Pewne nadzieje Mendelejewa rozbudziły tu zainicjowane przez Skłodowską-Curie badania nad uranem, który — jak sądził Mendelejew — może odsłonić zagadkę górnej granicy prawa okresowości.

„Wśród wszystkich znanych pierwiastków chemicznych — pisał Mendelejew — uran ma, jak się zdaje, najwyższy ciężar atomowy. Koło niego nie ma znanych pierwiastków. Te właśnie okoliczności [...] wpływają na widomie rosnące zainteresowanie uranem, datujące się szczególnie od momentu, gdy stwierdzono, że z pierwiastkiem tym wiążą się dwa ważne odkrycia w dziedzinie fizyki i chemii, dokonane w naszych czasach, mianowicie odkrycia: argonowców (a zwłaszcza helu) i substancji promieniotwórczych. I pierwsze, i drugie są swoiście niespodziane i niezwykle. Nasuwają też pytanie, w jaki to jeszcze tajemniczy sposób są związane ze skrajnym położeniem samego uranu w ewolucji pierwiastków? W uranie występuje największe znane skupienie masy, tkwiące w niepodzielnym atomie, co już a priori powinno kojarzyć się z nadzwyczajną osobliwością tego pierwiastka. Jestem przekonany, że badanie uranu, poczynając od jego naturalnych źródeł, doprowadzi jeszcze do wielu nowych odkryć”³⁰.

Ostatecznie Mendelejew nie rozstrzygnął problemu górnej granicy ważności prawa okresowości. W dniu dzisiejszym, na podstawie aktualnej wiedzy, i to jedynie w odniesieniu do warunków Ziemi, możemy uznać, iż uran jest ostatnim spośród naturalnych pierwiastków chemicznych³¹.

Zanalizowanie w artykule następnego podjętego przez nas problemu: czy Mendelejewowska prawidłowość okresowa zależy od warunków zewnętrznych, poprzedzimy teraz uwagami na temat współczesnej interpretacji prawa okresowości.

WSPÓŁCZESNA FIZYCZNA INTERPRETACJA PRAWA OKRESOWOŚCI A ZWYRODNIENIE WŁASNOŚCI PIERWIASTKÓW CHEMICZNYCH

Na podstawie licznych prac o charakterze doświadczalnym i teoretycznym z przełomu wieków XIX i XX doszło do ustalenia powszechnie

²⁸ Na podstawie dość skomplikowanych obliczeń Mendelejew przypisał koronowi wartość ciężaru atomowego bliską 0,4. Niuton zaś, ów postulowany eter kosmiczny, miał charakteryzować się wartością ciężaru atomowego, leżącą w przedziale 0,00000000053—0,00000096.

²⁹ Cytowane za B. Trifonowem, *op. cit.*, s. 15.

³⁰ D. I. Mendelejew, *Periodiczeskij zakon [...]*, ss. 522—523.

³¹ Por.: B. Trifonow, *op. cit.*, s. 66.

dziś przyjętej interpretacji sformułowanego przez Mendelejewa prawa okresowości. Interpretację tę nazywać tu będziemy interpretacją fizyczną albo inaczej strukturalną, w odróżnieniu od interpretacji chemicznej samego Mendelejewa.

Prawo okresowości w sformułowaniu Mendelejewowskim jest typowym prawem współlistnienia cech. Na podstawie zmiany pewnej wyróżnionej, obserwowanej wielkości charakteryzującej pierwiastki (ciężaru atomowego, a ściślej — jego wartości) prawo to rozpatruje okresowe powtarzanie się innych własności pierwiastków. Miejsce pierwiastka w układzie okresowym ma jednoznacznie określać jego własności; a ponieważ o miejscu owym ostatecznie decyduje wartość ciężaru atomowego — on właśnie jest odpowiedzialny za takie, a nie inne własności pierwiastka. Zatem: wartość ciężaru atomowego spełnia rolę argumentu w funkcjonalnym wyrażeniu prawa okresowości.

Mendelejew podkreślał przy tym, iż przyrosty wartości ciężaru atomowego następują w sposób skokowy, nie zaś ciągły. „Znaczy to — pisał — iż periodycznej zależności pierwiastków nie da się wyrazić algebraiczną funkcją ciągłą, taką, jaką można wyrazić np. periodyczną zmianę temperatury w ciągu dnia lub roku czy też zmianę sinusów w zależności od wzrostu kątów”³².

Mimo dodatkowych wyjaśnień Mendelejewa, wybór ciężaru atomowego jako wielkości charakteryzującej jednoznacznie pierwiastki chemiczne wywołał sprzeciw wielu uczonych. Zwracali oni uwagę na sprzeczności w budowie układu okresowego, w szczególności na odstępstwa od prawidłowości wzrostu wartości ciężarów atomowych poszczególnych pierwiastków, na zmienność wartościowości, często wręcz niezgodnej z numerem grupy itd. Uczeni XX w. zaczęli więc poszukiwać innej podstawy, na której można by oprzeć prawo okresowości. Był to problem takiej zmiany sformułowania prawa okresowości, aby zdołało ono wyrazić wspomniane odstępstwa, a zarazem anomalie te — wyjaśnić.

Prawo okresowości w sformułowaniu Mendelejewowskim było zbyt „fenomenalistyczne” — jak słusznie podkreślił G. Bachelard³³ — aby mogło wyjaśnić zależność własności pierwiastków (przede wszystkim ich własności chemicznych) od wartości ciężarów atomowych. Według autora niniejszego artykułu, fenomenalizm ów polegał na wiązaniu pewnej, na drodze empirycznej określanej wielkości fizycznej (ciężaru atomowego), z innymi obserwowalnymi własnościami fizycznymi i chemicznymi. Lecz mówiąc o fenomenalistycznym charakterze Mendelejewowskiej prawidłowości okresowej, pragniemy zarazem nieodzwrotnie stwierdzić, iż był to fenomenalizm połowiczny i niekonsekwentny; i to właśnie, naszym zdaniem, nadaje odkyciu Mendelejewa szczególną rangę wśród odkryć pozytywistycznie zorientowanych przyrodników XIX w.

O wskazanej niekonsekwencji świadczy głębokie przekonanie Mendelejewa o możliwości wyjścia poza ramy fenomenalistycznego opisu na teren — pogardliwie przez pozytywistów ocenianej — ontologii; przekonaniu temu daje Mendelejew wyraz, wypowiadając tezy egzystencjalne na temat istnienia nie odkrytych wówczas pierwiastków, słowem, zajmując stanowisko realistyczne w sporze o przedmiot poznania³⁴. Wprawdzie tezy formułowane są przy użyciu pojęć, które same też domagają się

³² D. I. Mendelejew, *Osnovy chimii* [...], s. 89.

³³ Por.: G. Bachelard, *Le materialisme rationnel*. Paris 1953.

³⁴ Por.: B. M. Kiedrow, *Filosofskij analiz pierwykh trudow* [...], ss. 209—213.

eksplicacji, niemniej fakt wypowiedzenia tych tez w określonym kontekście badawczym jednoznacznie przesądza o antypozytywistycznych poglądach Mendelejewa. Układ okresowy pierwiastków oraz odczytane zeń prawo okresowości stanowią w intencji Mendelejewa gnoseologiczny ekwiwalent prawidłowości przyrody.

Odnotowanie powyższych uwag wydaje nam się konieczne, zanim przejdziemy do współczesnej fizycznej interpretacji prawa okresowości, sądzimy bowiem, iż interpretacja ta nie jest niczym zaskakującym w świetle epistemologicznych poglądów Mendelejewa.

Uważał on, iż oprócz własności podstawowej, określającej miejsca pierwiastków w układzie okresowym, pierwiastki mają własności niejako indywidualne, które wpływają na konkretny kształt poszczególnych periodycznych zależności typu fizycznego i chemicznego³⁵. Wprawdzie rozstrzygnięcie kłopotów, które nastęrczała postać prawa okresowości, widział Mendelejew w rozwiązaniu zagadnienia: co to jest masa?, samo jednak postawienie zagadnienia nie było ani pozytywistyczne, ani konwencjonalistyczne. Nie było pozytywistyczne, domagało się bowiem wyjścia poza fenomenalistyczny opis na teren teorii wyjaśniających chemiczną klasę zjawisk; nie było też konwencjonalistyczne, nie limitowało bowiem użycia pojęcia: masa, jako wygodnego jedynie do celów klasyfikacyjnych terminu języka nauki.

Oto epistemologiczne *credo* Mendelejewa: „Badać w sensie naukowym — to znaczy: a) nie tylko sumiennie odtwarzać lub zwyczajnie opisywać, lecz również poznawać stosunek rzeczy badanej do tego, co znane albo z doświadczenia i uświadomienia sobie zwykłych warunków życiowych, albo też z poprzedniego badania, tj. określać i wyrażać jakość niewiadomej za pomocą wiadomej; b) mierzyć wszystko, co może podlegać mierzeniu, wykazywać liczbowy stosunek tego, co się bada, do wiadomej, do kategorii czasu i przestrzeni, do temperatury, masy itp.; c) określać położenie tego, co się bada, korzystając w systemie wiadomym tak z jakościowych, jak z ilościowych danych; d) znajdować za pomocą pomiarów empiryczną (doświadczalną, widoczną) zależność (funkcję, „prawo”, jak mówią niektórzy) wielkości zmiennych, jak np. składu i własności, temperatury i czasu, własności oraz masy i ciężaru itp.; e) tworzyć hipotezy lub przypuszczenia o związku pierwotnym między rzeczą badaną a jej stosunkiem do wiadomej lub do kategorii czasu, przestrzeni itp.; f) sprawdzać logiczne rezultaty hipotez za pomocą doświadczenia; g) tworzyć teorie rzeczy badanej, tj. wyprowadzać rzecz badaną jako bezpośredni rezultat wiadomej i warunków, w jakich ona istnieje. Oczywiście badać cokolwiek można tylko wtedy, gdy coś już zostało uznane za moment wyjściowy, niewątpliwy”³⁶.

Nie sposób zaprzeczyć, iż powyższe uwagi Mendelejewa, wypowiedziane zresztą na marginesie rozważań chemicznych, dadzą się odczytać bardzo współcześnie.

Na ukształtowanie postaci współczesnej fizycznej interpretacji prawa okresowości wszakże wywarły wpływ następujące osiągnięcia:

1) Niezwykle istotne znaczenie miały prace M. Skłodowskiej-Curie i P. Curie nad promieniotwórczością naturalną, które doprowadziły do odkrycia w 1898 r. polonu i radu, a następnie do odkrycia izotopii. Odkrycia te postawiły pod znakiem zapytania tezę Mendelejewa, iż wartość cięż-

³⁵ Por.: D. I. Mendelejew, *Pieriodiczeskij zakon* [...], ss. 159 i nast.

³⁶ D. I. Mendelejew, *Osnovy chimii* [...], s. 353 (przekład J. Małachowskiej).

zaru atomowego pierwiastka określa jednoznacznie jego miejsce w układzie okresowym albo — wyrażając się inaczej — własności chemiczne i fizyczne pierwiastka. Ponieważ podstawowe własności chemiczne izotopów tego samego pierwiastka okazały się identyczne, prawo okresowości w sformułowaniu Mendelejewowskim było nie do utrzymania.

2) Wymienione wyżej wyniki, a także doświadczalne prace E. Rutherforda, F. Soddy'ego i K. Fajansa spowodowały odrzucenie przyjmowanej przez Mendelejewa tezy o niezmienności pierwiastków chemicznych. Doskonałym przykładem jest sformułowanie przez Soddy'ego i Fajansa w 1913 r. prawa przesunięć, co z kolei dało asumpt do poszukiwania genetycznych interpretacji prawa okresowości, rozwijanych głównie przez współczesnych astrofizyków.

3) Analiza porównawcza rentgenowskich widm pierwiastków chemicznych doprowadziła w 1914 r. do odkrycia przez H. Moseleya zależności między częstotliwością drgań emitowanych fal a liczbą porządkową danego pierwiastka w układzie Mendelejewa. Odkrycie to potwierdziło trafność decyzji Mendelejewa co do miejsca przeważającej większości pierwiastków w układzie okresowym, pozostawiło jednak problem interpretacji prawa okresowości nadal otwarty.

4) Osiągnięciem, które najbardziej zaważyło na uformowaniu współczesnej interpretacji fizycznej prawa okresowości, było powstanie teorii budowy atomu oraz mechaniki kwantowej (spośród ich twórców można wymienić m.in. E. Rutherforda, N. Bohra, L. de Broglie, E. Schrödingera, W. Heisenberga, P. E. Jordana, P. Diraca, A. Sommerfelda, W. Pauliego); z tym zatem punktem wiązać się będą głównie nasze dalsze rozważania.

Jak dziś wiadomo, własności chemiczne pierwiastków zależą od struktur elektronowych powłok atomów, a zwłaszcza od struktur powłok zwanych walencyjnymi (ostatniej i ewentualnie przedostatniej od zewnątrz). Podczas przechodzenia w układzie okresowym od jednego pierwiastka do drugiego — zmienia się skokowo o jedność sumaryczny ładunek jądra (także: sumaryczny ładunek elektronów), przy czym zmiany struktury elektronowej (wrócimy jeszcze do tej sprawy) wykazują prawidłowość.

Interpretacja strukturalna nadała szczególnie sens niektórym pojęciom występującym w fenomenalistycznym rozumieniu prawa okresowości Mendelejewa. Przedstawimy to na przykładzie dwu podstawowych pojęć, którymi posługiwał się Mendelejew: ciężaru atomowego i wartościowości.

Ciężar atomowy pierwiastka, charakteryzujący — wedle Mendelejewa — jednoznacznie dany pierwiastek, w interpretacji strukturalnej został zastąpiony przez liczbę masową, definiowaną jako sumaryczna liczba określonych składników jądra atomowego, mianowicie protonów i neutronów. Fakt istnienia izotopów wpłynął przy tym na rozszerzenie podstawowego pojęcia: pierwiastek chemiczny.

Podobnie stało się z pojęciem wartościowości. Wartościowość, objaśniana przez Mendelejewa jako zdolność łączenia się atomów danego pierwiastka z określoną liczbą atomów innych pierwiastków (traktowana zresztą jako własność zmienna w zależności od warunków zewnętrznych), ustąpiła miejsca elektrowartościowości, przez którą w interpretacji strukturalnej rozumie się zdolność do oddawania lub przyjmowania elektronów przez atom danego pierwiastka.

W konsekwencji szczególnego znaczenia nabrały również takie pojęcia, jak numer grupy, numer okresu oraz liczba porządkowa pierwiastka w układzie okresowym. I tak, numer grupy odpowiada liczbie elektronów

walencyjnych, przy czym do wapnia włącznie (liczba porządkowa 20) liczba ta odpowiada również liczbie elektronów na ostatniej powłoce. Numer okresu n wyraża zarazem liczbę powłok elektronowych, istniejących w danym atomie. Liczba porządkowa zaś oznacza liczbę elektronów (i jednocześnie — protonów), jaką ma atom danego pierwiastka w stanie elektrycznie obojętnym.

Kolej tu na przypomnienie ważnej w mechanice kwantowej roli zasady Pauliego, zwanej regułą zakazu. Otóż zasada Pauliego głosi, że 2 elektrony znajdujące się w tym samym atomie nie mogą mieć wszystkich 4 liczb kwantowych identycznych³⁷. Tak więc, stan elektronu w atomie okazuje się jednoznacznie określony kombinacją 4 liczb kwantowych. Jak łatwo wykazać, na drugiej np. powłoce (oznaczanej przez L , dla której $n = 2$) znajdować się może co najwyżej 8 elektronów: 2 na jednym orbitalu typu s oraz 6 na trzech orbitalach typu p . Trzeba też pamiętać, iż na jednym orbitalu liczba elektronów nie może przekraczać 2, przy czym ich liczby spinowe muszą mieć przeciwne znaki.

Względy natury energetycznej decydują o kolejności zapełniania poszczególnych orbitali oraz o tym, iż niektóre pierwiastki w stanie wzbudzonym wykazują liczne odstępstwa od idealnego schematu „mendelejewowskiego”.

Szczególną uwagę zwraca zasadnicza rozbieżność, która zachodzi między sposobem wypełniania poszczególnych powłok elektronowych a sposobem wypełniania kolejnych miejsc w układzie okresowym Mendelejewa. Rozbieżność tę najlepiej ukazuje zestawienie wzoru na pojemność powłoki elektronowej z wzorem na pojemność okresu w układzie Mendelejewa.

Pojemność powłoki elektronowej wyraża się wzorem $2n^2$, gdzie n jest główną liczbą kwantową, podczas gdy pojemność okresu można przedstawić wzorem

$$\frac{[2n+3+(-1)^n]^2}{8},$$

gdzie n reprezentuje numer danego okresu. Porównanie obu wzorów prowadzi do wniosku, iż pojemność powłoki elektronowej oraz pojemność okresu nie są ze sobą zgodne.

„Wyjątek stanowią tylko okresy pierwszy i drugi ($n = 1$ i $n = 2$). Liczby zawartych w nich pierwiastków równe są dokładnie liczbom elektronów znajdujących się odpowiednio na poziomach K i L . Wobec tego zasada: każdy okres układu odpowiada zapełnieniu powłoki elektronowej o danym n (n jest równe numerowi okresu i głównej liczbie kwantowej), w istocie nie leży u podstaw Mendelejewowskiej koncepcji powtarzania się własności pierwiastków”³⁸.

³⁷ Wiadomo z mechaniki kwantowej, iż własności chemiczne pierwiastków zależą od struktury ich atomów, w szczególności zaś od rozmieszczenia elektronów naokoło jądra, tj. od tzw. konfiguracji elektronowej. Wedle tej teorii elektrony rozmieszczone są na powłokach głównych (poziomach energetycznych), a w obrębie tych powłok na podpowłokach. Stan energetyczny poszczególnego elektronu daje się określić za pomocą czterech liczb kwantowych: głównej (n) — określającej powłokę główną; azymutalnej — określającej podpowłokę (podpoziom), tj. typ tzw. orbitalu, w którego zasięgu porusza się elektron; magnetycznej oraz spinowej. Dokładniej na ten temat zob.: R. T. Sanderson, *Prawo okresowości w chemii*. Warszawa 1965, ss. 16—24.

³⁸ B. Trifonow, *op. cit.*, ss. 128—129.

A zatem — o pełnej odpowiedniości struktury układu pierwiastków Mendelejewa oraz struktury powłok elektronowych można mówić jedynie w pewnym obszarze pierwiastków chemicznych. Jest to obszar od wodoru do argonu włącznie. Kolejny w układzie pierwiastek, potas, wykazuje już odstępstwo w wypełnianiu swej przedostatniej ($n = 3$) powłoki elektronowej. W następnych pierwiastkach odstępstwa takie stają się bardziej fundamentalne i obejmują powłoki dalsze. Ponieważ tablica Mendelejewa oparta jest na podobieństwie chemicznym jako jednym z kryteriów klasyfikacyjnych, daje się zauważyć w tych pierwiastkach coraz większa rozbieżność między podobieństwem chemicznym a podobieństwem struktur elektronowych.

Właściwy sens układu okresowego Mendelejewa i prawa okresowości staje się jasny, jeżeli uwzględnić stan wszystkich elektronów rozmieszczonych na powłokach, a zwłaszcza — na podpowłokach. Wówczas dopiero otrzymuje się dowód, jak subtelną strukturę ma układ okresowy Mendelejewa. Wówczas też okazuje się, że u podstaw fenomenalistycznego prawa okresowości w sformułowaniu Mendelejewowskim leży okresowe prawo struktur elektronowych.

Prawo okresowości wolno więc zasadnie wyrazić: własności chemiczne pierwiastków pozostają w periodycznej zależności od konfiguracji ich struktur elektronowych. (Oczywiście jest to zależność bardzo skomplikowana; w szczególności nie można mówić o pełnej odpowiedniości struktur elektronowych i podobieństwa chemicznego, bardzo często bowiem podobieństwo struktury elektronowej pierwiastków analogicznych pod względem chemicznym występuje jedynie na ostatniej ich powłoce lub na podpowłoce).

W ten sposób zarówno układ okresowy, jak i odczytane zeń prawo okresowości zyskały fizyczną, strukturalną interpretację.

Zrozumiałe, że Mendelejew nie miał innej możliwości sformułowania prawa okresowości poza tą, jaką w swoim czasie konkretnie wykorzystał. Fenomenalistycznie zinterpretowane prawo okresowości Mendelejewa było więc koniecznym punktem wyjścia do dalszej — strukturalnej interpretacji. Wszelka interpretacja zawiera w sobie element hipotetyczności, lecz o trwałości interpretacji decyduje przydatność jej do wyjaśniania i przewidywania faktów. Wydaje się, że interpretacja strukturalna prawa okresowości warunki takie w zasadzie spełnia.

ZALEŻNOŚĆ PRAWIDŁOWOŚCI „MENDELEJEWOWSKIEJ” OD WARUNKÓW ZEWNĘTRZNYCH

Własności chemiczne pierwiastków zależą od ich konfiguracji elektronowej. Można się więc spodziewać, iż zmiana tej konfiguracji w istotny sposób wpłynie na zmianę prawidłowości okresowej typu Mendelejewa. W cytowanej przez nas parokrotnie książce Trifonowa *Granice i ewolucja układu okresowości*, autor wyraża przekonanie, iż o zaniku okresowej prawidłowości „mendelejewowskiej” można mówić dopiero wówczas, gdy anomalie struktur elektronowych przybiorą charakter podstawowy, niezgodny z modelem, jaki dostarcza mechanika kwantowa.

„Byłoby raczej naturalne uważać — pisze Trifonow — że możliwa (w określonych warunkach) jest realizacja idealnego schematu wypełniania powłok elektronowych, tzn. stopniowego (bez jakichkolwiek odstępstw)

formowania się podpoziomów [...], oznaczałoby to więc przyjęcie, że wszystkie powłoki elektronowe zapełniają się stopniowo aż do osiągnięcia pełnej pojemności. W tym przypadku znika «mendelejewowska» okresowość i otrzymujemy tzw. zwyrodniały (według określenia Kapustinskiego) układ okresowy pierwiastków”³⁹.

Tak np. potas, od którego zaczyna formować się powłoka N ($n = 4$), w „zwyrodniałym” układzie okresowym okazałby się pierwszym pierwiastkiem o własnościach „zwyrodniałych”. Nastąpiłoby to zaś — wedle Trifonowa — wtedy, kiedy by ostatni elektron potasu wypełnił podpoziom 3d powłoki M ($n = 3$), a nie jak zwykle bywa, podpoziom 4s powłoki N. Z uwagi na odmienną konfigurację elektronową „zwyrodniały” potas powinien by odznaczać się również inną charakterystyką chemiczną niż potas o „niezwyrodniałej” strukturze elektronowej. W dalszych pierwiastkach „zwyrodnienie” struktur elektronowych mogłoby być jeszcze bardziej podstawowe.

W ten sposób okresowa prawidłowość „mendelejewowska” własności chemicznych pierwiastków przekształciłaby się w okresową prawidłowość „zwyrodniałą”. Można by więc skonstruować nowy układ okresowy, w którym zostałyby uwidocznione periodyczne zmiany własności chemicznych pierwiastków. Układ „zwyrodniały” odznaczałby się przy tym większą prostotą w porównaniu ze zwykłym układem Mendelejewa⁴⁰.

Należy zaznaczyć, iż w obecnej fazie badań koncepcja prawidłowości „zwyrodniałej” stanowi jedynie hipotezę; jej autorem jest chemik radziecki A. F. Kapustinski⁴¹. Czynnikiem, który by mógł spowodować odstępstwa od prawidłowości „mendelejewowskiej” jest, wedle Kapustinskiego, ultrawysokie ciśnienie.

Pomijamy tu natomiast omówienie innej interpretacji prawa okresowości, mianowicie interpretacji genetycznej⁴², która wiąże kolejność występowania pierwiastków w układzie okresowym z ich rozpowszechnieniem w przyrodzie. Próba taka się nie powiodła, ale zasługuje w dalszym ciągu na uwagę. Słabością tej koncepcji jest okoliczność, iż nie daje ona fizycznego wytłumaczenia fenomenalistycznej prawidłowości okresowej, o jakiej mówił Mendelejew.

SFORMUŁOWANIE PRAWA OKRESOWOŚCI — UWAGI METODOLOGICZNE

Uwagi metodologiczne Mendelejewa na temat prawa okresowości są nader skąpe. Jako przyrodnik uczony ten nie podejmował w badaniach metodologicznego aspektu problemu, rozwijał natomiast badania w aspekcie treściowym. Przez prawo rozumiał Mendelejew samą zależność fizyczną, wyrażoną jako prawo nauki w określonym języku danej dyscypliny naukowej. „Prawo jest zawsze odpowiedniością zmiennych, podobnie jak w algebrze funkcjonalna ich zależność”⁴³. Na tak rozumiane prawo okresowości nakładał Mendelejew warunek uniwersalności, wymagający, aby prawo to zachowywało ważność, jeżeli tylko istnieją jakiegokolwiek

³⁹ Tamże, ss. 140—141.

⁴⁰ Tamże, por. tablicę między s. 136 a s. 137.

⁴¹ Por.: A. F. Kapustinskij, *K teorii Ziemi*. W zbiorze prac: *Woprosy giechimii i minerologii*. Moskwa 1956, ss. 37—71.

⁴² Por.: A. K. Lawruchina, G. M. Kolesow, *Powstawanie pierwiastków we wszechświecie*. Warszawa 1965.

⁴³ D. I. Mendelejew, *Pieriodiczeskij zakon* [...], s. 249.

pierwiastki chemiczne. Nie traktował zatem prawa okresowości jako generalizacji indukcyjnej, równoważnej skończonej klasie zdań jednostkowych, stanowiących indukcyjną podstawę owej generalizacji.

Jak zaznaczaliśmy, Mendelejew pozostawił w zasadzie otwartą sprawę, czy lista pierwiastków chemicznych, istniejących w przyrodzie (a więc pierwiastków naturalnych), stanowi klasę zamkniętą (choć, jak się wydaje, koncepcja zamkniętości klasy naturalnych pierwiastków chemicznych była Mendelejewowi raczej bliska). Nie stawiał też Mendelejew żadnych ograniczeń czasoprzestrzennych, które limitowałyby ważność prawa okresowości. Wprost przeciwnie, wielokrotnie wypowiadał się, iż prawo okresowości obowiązuje nie tylko na Ziemi, lecz również i na innych ciałach niebieskich.

Prawo okresowości Mendelejewa podpada zatem pod ogólny schemat implikacji formalnej:

$$\prod_X [W(X) \rightarrow Z(X)].$$

O wartości logicznej sformułowania jakiegokolwiek prawa naukowego decydują dwie składowe: funkcja zdaniowa $W(X)$, która ma charakteryzować warunki fizyczne obiektów X , o jakich mowa w sformułowaniu prawa, oraz funkcja zdaniowa $Z(X)$, która ma charakteryzować daną zależność fizyczną. W naszym konkretnym wypadku wyrażenie $W(X)$ głosi, iż X jest pierwiastkiem chemicznym, rozumianym jako substancja nierozkładalna metodami fizycznymi ani chemicznymi. Wyrażenie $Z(X)$ głosi natomiast, iż X spełnia zależność okresową Mendelejewa, która mówi, że własności pierwiastków pozostają w periodycznej zależności od wartości ciężaru atomowego.

O bardziej dokładnym, przedstawieniu zależności okresowej Mendelejewa nie może być mowy, a to z powodu, o jakim wspominał już Bruner: „Niepodobna dla żadnej własności pierwiastków wypisać wzoru $y = f(x)$, gdzie y jest tą własnością, a x ciężarem atomowym, gdyż y zależy również od całego szeregu zmiennych, które do prawej strony równania nie weszły”⁴⁴. W związku z tym Bruner konkluduje, iż prawo okresowości Mendelejewa jest prawem czysto jakościowym (lepiej byłoby chyba wyrazić się, iż zależność okresowa Mendelejewa ma charakter jakościowy).

Zarzut stawiany Mendelejewowi przez Brunera jest zbyt poważny, aby przejść obok niego obojętnie. Wydaje się, iż Bruner ma do pewnego stopnia rację twierdząc, iż prawo okresowości Mendelejewa ma charakter jakościowy. Sądźmy tak dlatego, iż pojęcia analogii chemicznej oraz fizycznej, o jakich mówi Mendelejew, nie mają u odkrywcy prawa okresowości wyraźnych znaczeń. „Analogia chemiczna, jako pojęcie niedostępne pomiarowi, w ogóle usuwa się z natury rzeczy od traktowania ilościowego; własności fizyczne zaś zależą przede wszystkim również: 1) od parametrów fizycznych (temperatury, ciśnienia) oraz 2) od tego, jaką modyfikację alotropową pierwiastka rozważamy. [...] układ Mendelejewa i wszystkie zeń pochodzące nie posiadają w ogóle żadnego środka, by tę odmienność form alotropowych wziąć również pod uwagę”⁴⁵.

Uwagi krytyczne Brunera wskazują wyraźnie, iż Mendelejewowskie sformułowanie prawa okresowości można atakować obecnie z dwóch

⁴⁴ L. Bruner, *op. cit.*, ss. 194—195.

⁴⁵ Tamże, s. 194.

stron. Z jednej strony, w Mendelejewowskim sformułowaniu prawa okresowości brak wskazania opisu warunków fizycznych, w jakich rozpatruje się pierwiastki chemiczne, a definicja pierwiastka chemicznego jest skonstruowana wadliwie, nie odpowiadając współczesnej nam wiedzy o nim. Z drugiej zaś strony, zależność okresowa sformułowana jest zbyt jakościowo, aby mogła być przedmiotem ilościowej oceny, a ponadto, z punktu widzenia współczesnej wiedzy, zależność ta jest co najmniej dyskusyjna.

Tak więc, z punktu widzenia dzisiejszej wiedzy o pierwiastkach chemicznych Mendelejewowskie sformułowanie prawa okresowości wymaga nowej redakcji. Przeformułowanie prawa powinno brać pod uwagę zarówno modyfikację warunków, jak i modyfikację zależności fizycznej. Kwestia ta zresztą, z naukowego punktu widzenia, jest zagadnieniem zbyt „technicznym”, aby je można było przedstawić w ramach niniejszego artykułu. Wiąże się ona z szerszym zagadnieniem sprowadzalności chemii do fizyki, znanym jako tzw. problem redukcjonizmu⁴⁶.

Godne uwagi jest jednak, że prawo okresowości w sformułowaniu Mendelejewa, mimo niedociągnięć natury formalnej i rzeczowej, stało się narzędziem przewidywania nie tylko na miarę swoich czasów. Zastanawiające, że mimo fenomenalistycznego zorientowania mogło posłużyć do trafnego wyprowadzenia wielu konsekwencji o niebagatelnym znaczeniu dla nauki. Jedną z konsekwencji tego prawa było postawienie przez Mendelejewa hipotezy o istnieniu niektórych pierwiastków chemicznych, nie znanych ani odkrywcy prawa okresowości, ani żadnemu z żyjących wówczas chemików.

Nie może też być przypadkiem, iż układ okresowy — mimo że zasada klasyfikacji pierwiastków wybrana została wadliwie — w najogólniejszych zarysach trwa nie zmieniony do dnia dzisiejszego, a jego podstawa — wzrost wartości ciężarów atomowych (jeżeli pominąć kilka, nielicznych zresztą, wypadków odstępstwa) — zachowana jest nadal.

Jak dziś wiadomo, na wartość ciężaru atomowego pierwiastka wpływa wartość tzw. liczb masowych poszczególnych jego izotopów, z uwzględnieniem ich zawartości w naturalnym indywiduum chemicznym. Odpowiedniość zachodząca między wzrostem liczby atomowej pierwiastka a wzrostem wartości jego ciężaru atomowego w układzie okresowym Mendelejewa nasunąć może przypuszczenie, iż prawidłowość okresowa własności pierwiastków zależy pośrednio również od wartości masy atomów.

Wiadomo przy tym, iż nie wszystkie izotopy pierwiastków są w równym stopniu „uprzywilejowane”; niektóre z nich występują w przyrodzie w ilościach znikomych. Dlaczego? Otóż bez jądra atomowego nie można mówić o pierwiastku chemicznym; w jądrze skupiona jest prawie cała jego masa, na skład zaś jądra i jego charakter wpływa zawartość protonów i neutronów (przypomnijmy, iż — poza lekkim izotopem wodoru — jądro żadnego ze znanych pierwiastków nie składa się wyłącznie z protonów); lecz nie każde jądro jest w jednakowym stopniu trwałe. I ta właśnie okoliczność tłumaczy do pewnego stopnia, dlaczego pewne izotopy występują w przyrodzie w znacznej ilości, inne zaś — w śladowej.

Dotykamy tu bardzo istotnego zagadnienia: czy masy jąder atomowych wywierają jakiś wpływ na charakter i kolejność wypełniania po-

⁴⁶ Por. w tej sprawie np. artykuł: I. Szumilewicz, *Postulat mikroredukcji od Lukrecjusza do Boltzmana i Brillouina*. „Kwartalnik Historii Nauki i Techniki”, nr 1/1969.

włok elektronowych, innymi słowy — na własności chemiczne pierwiastków? Pewne badania w tej dziedzinie już podjęto. Warto przede wszystkim zasygnalizować prace A. Asunmai i R. Lepsiusa oraz Cörlina⁴⁷.

Wymieniony problem jest jeszcze daleki od rozstrzygnięcia. Niemniej warto zwrócić uwagę, iż gdyby okazało się, że własności chemiczne pierwiastków zależą w jakiś sposób od masy jąder atomowych, prawo okresowości w sformułowaniu Mendelejewa nabrałoby szczególnego — z metodologicznego punktu widzenia — znaczenia.

Można byłoby wówczas pokusić się o nowe sformułowanie prawa okresowości. I mogłoby się wtedy okazać, iż przy pewnych dodatkowych założeniach nowa zależność okresowa przechodzi w „mendelejewowską” zależność okresową. Innymi słowy, można by mówić o korespondowaniu ze sobą dwóch zależności okresowych.

Problemem korespondencji praw zajmował się szczegółowo W. Mejbbaum. Pisał on m.in.: „Sądzę, iż będzie właściwe określić odkrycie zmodyfikowanej zależności jako dialektyczne zaprzeczenie poprzedniej. Zaprzeczenie dialektyczne pozwala zachować i ujawnić elementy prawdy zawarte w dotychczasowym poznaniu. Istotnie, jeżeli zachodzi relacja korespondencji, odkrycie nowego prawa lub teorii nie wymaga odrzucenia dawnych praw, lecz tylko nadaje im inną, dokładniejszą postać i pozwala lepiej oszacować ich rzeczywisty zasięg”⁴⁸.

Obecnie trudno powiedzieć, jak potoczą się losy prawa okresowości; można co najwyżej wyrazić nadzieję, iż nie będą one odmienne od losów innych praw współistnienia cech. Zapewne okaże się, iż fizycznie zinterpretowane „mendelejewowskie” prawo okresowości jest szczególnym wypadkiem jakiegoś innego bardziej ogólnego prawa.

Jednakże współczesna fizyczna interpretacja prawa okresowości w ogóle nie uwzględnia wpływu masy jądra atomowego na własności pierwiastków. Przy żadnych założeniach zależność fenomenalistyczna Mendelejewa nie daje się wywieść ze strukturalnej zależności okresowej, danej na gruncie współczesnej nauki. Pojęcie struktury elektronowej nie jest bowiem redukowalne do pojęcia ciężaru atomowego czy nawet liczby masowej.

Jeżeli więc wyrażamy nadzieję, iż prawo okresowości okaże się szczególnym wypadkiem innego prawa, to mamy na myśli prawo okresowości fizycznie zinterpretowane, nie zaś prawo okresowości w sformułowaniu Mendelejewa. Nie ma wszak logicznego przejścia ani od uogólnień empirycznych danych na gruncie języka terminów obserwacyjnych do określonej interpretacji teoretycznej, ani też od określonej interpretacji teoretycznej do uogólnień empirycznych.

O logicznej wywodliwości może być mowa dopiero wówczas, gdy porównuje się ze sobą dwie interpretacje teoretyczne. Interpretacje takie są modelem wyjaśniającym fakty dane w doświadczeniu. Można mówić o korespondowaniu ze sobą modeli teoretycznych, np. modelu fizyki relatywistycznej z modelem fizyki klasycznej Newtona; nie można natomiast mówić o korespondowaniu uogólnień empirycznych.

⁴⁷ Por.: B. Trifonow, *op. cit.*, s. 199.

⁴⁸ W. Mejbbaum, *Prawo i sformułowania*. W zbiorze prac: *Prawo, konieczność, prawdopodobieństwo*. Warszawa 1964, s. 242.

Stosując określony model teoretyczny, wprowadzamy do nauki liczne idealizacje, które żadną miarą nie dają się ująć jako kopie faktów danych w doświadczeniu. Model jest pewną myślową konstrukcją świata, dokonaną jednak wedle dwóch kryteriów epistemologicznych: przydatności eksplikacyjnej oraz przydatności predyktywnej. Te właśnie względy decydują, iż model nie jest dowolną konstrukcją teoretyczną, że nie jest tworem czysto konwencjonalnym, jak konwencjonalne są zasady gry w szachy. Model, innymi słowy, jest zawsze obrazem świata lub też jego części, uproszczonym i ponadto historycznie zmiennym.

Mendelejewskie sformułowanie prawa okresowości nie opiera się na żadnym modelu interpretacyjnym. Prawo okresowości Mendelejewa nie spełnia wszystkich podstawowych funkcji epistemologicznych: nie wyjaśnia np., dlaczego własności pierwiastków (zwłaszcza chemiczne) zależą od ich ciężarów atomowych. Jedyną funkcją epistemologiczną, którą spełnia prawo okresowości Mendelejewa, jest funkcja predyktywna⁴⁹.

Czyniąc te uwagi, nie chcemy bynajmniej pomniejszać wkładu Mendelejewa do rozwoju współczesnej nauki. Wprost przeciwnie, sądzimy, iż rola, którą odegrał Mendelejew, była olbrzymia i trudno wyobrazić sobie racjonalny rozwój współczesnej chemii bez odkrycia prawa okresowości⁵⁰.

Lecz doceniając pełnię zasług Mendelejewa dla postępów nauki współczesnej, nie trzeba jednocześnie tracić z oczu pewnego szczególnego niebezpieczeństwa.

Otóż można budować rozmaite układy okresowe pierwiastków, przyjmując różne kryteria ich konstrukcji. Próby takie podejmowano w wiekach XIX i XX wielokrotnie. Ogólnie rzecz biorąc, podstawą współczesnych układów okresowych nie są periodycznie zmieniające się własności chemiczne czy też fizyczne pierwiastków, lecz periodyczność ich struktur elektronowych. Ma to np. taką poważną konsekwencję, iż można niejako rozłożyć „mendelejewowski” układ pierwiastków na poszczególne, różne podukłady, z których dadzą się odczytać różne prawa okresowości.

W sytuacji, którą scharakteryzowaliśmy w największym skrócie, rozmaici autorzy zbyt „fetyshyzują” — że użyjemy tu wyrażenia Trifonowa z cytowanej już pracy⁵¹ — „krótką” postać układu pierwiastków Mendelejewa. Fetyshyzują oni zarazem Mendelejewowską zależność okresową. A to już, jak sądzimy, rozwojowi nauki sprzyjać nie może⁵².

⁴⁹ Por.: Z. Cackowski, *Główne zagadnienia i kierunki filozofii*. Warszawa 1966, ss. 351—352.

⁵⁰ Żałować więc należy, iż w polskiej literaturze powojennej z zakresu metodologii nauk przyrodniczych problem prawa okresowości nie doczekał się żadnych większych opracowań monograficznych.

⁵¹ Por.: B. Trifonow, *op. cit.*, s. 84.

⁵² Kończąc nasze rozważania na temat prawa okresowości, pragniemy wyrazić nadzieję, iż artykuł ten wypełni w minimalnym chociażby stopniu lukę w polskiej literaturze metodologicznej z zakresu przyrodznawstwa. W literaturze tej problem określenia, czym jest prawo nauki, przewija się wielokrotnie. Niektórzy z autorów przez prawo nauki rozumieją samą zależność fizyczną, inni natomiast — tzw. „sformułowanie prawa”. Autorowi niniejszego artykułu bliższa jest koncepcja druga, sądzi bowiem, iż daje ona większe możliwości analizy porównawczej różnych teorii, w których ramy liczne prawa są wplecione. Jednakże sądzi jednocześnie, iż obie koncepcje prawa są do przyjęcia w ramach realistycznie zorientowanej epistemologii. O przyjęciu takiej a nie innej definicji pojęcia prawa nauki decydują względy metodologiczne.

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН
Д. М. МЕНДЕЛЕЕВА (К 100-ЛЕТИЮ ОТКРЫТИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА
В ХИМИИ)

Центральная проблема, на фоне которой рассматриваются вопросы открытия и интерпретации периодического закона в химии, — это проблема классификации вообще и классификации химических элементов в частности. Большинство историков химии осторожно высказываются о том, создал ли Д. М. Менделеев сперва свою периодическую систему и лишь потом открыл периодический закон, или наоборот. По мнению автора, существовал только один возможный способ открытия периодического закона, а именно путем установления его на основании созданной перед тем системы (классификации химических элементов).

В статье обсуждается также проблема границ „менделеевской”, периодической закономерности химических элементов, т.е. „начала” и „конца” периодической системы. Автор занимается вопросами: какие должны быть первый и последний элементы в периодической системе, а также зависит ли „менделеевская” периодическая закономерность, выраженная формально с помощью периодической системы, от внешних факторов. Автор анализирует эти вопросы, опираясь на современную физическую (структурную) интерпретацию периодического закона.

В заключительной части статьи затронут ряд методологических проблем, связанных с толкованием периодического закона Менделеевым. В частности, рассматриваются вопросы определения закона, взаимосвязи законов, а также их гносеологических функций.

Статья является, кроме того, отправной точкой для рассуждений более общего характера, а именно для попытки уточнить понятие закона науки вообще.

CLASSIFICATION OF THE CHEMICAL ELEMENTS AND THE PERIODICITY
LAW OF DMITRI MENDELEYEV (IN THE CENTENARY OF THE DISCOVERY
OF THE PERIODICITY RULE IN CHEMISTRY)

The central problem on the background of which the problem of the discovery and of the interpretation of the periodicity law in chemistry arouses is the problem of classification in general and of classification of the elements in particular. Usually the historians of chemistry are careful in stating distinctly whether D. I. Mendeleev first built the periodical system of elements and only later discovered the periodicity law or whether the order was the opposite. The author of the following article is of the opinion that there was only one possible road leading to the discovery of the periodicity law, finding it in the system (classification of elements) which was set up earlier.

The problem of the limits to Mendeleev's periodical regularity of elements is also discussed. This problem concerns the „beginning” and the „end” of the periodical system, in other words: what should the first and last elements in the periodical system be and does Mendeleev's periodical regularity, formally expressed with the help of the periodical system, depend on exterior conditions. The above mentioned problems are discussed by the author on the basis of the contemporary physical (structural) interpretation of the periodicity law. In the last part of the article the author discusses a number of methodological problems connected with the understanding of the periodicity law by Mendeleev; the problem of the definition of the law, the correspondence of the laws and their epistemological functions.

The article is also a starting point for more general considerations, namely to the attempt of defining what a scientific law is in general.