

Zamecki, Stefan

Pierwszy układ okresowy pierwiastków D. I. Mendelejewa w metodologicznym aspekcie

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 33/1, 125-144

1988

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
(Warszawa)

PIERWSZY UKŁAD OKRESOWY PIERWIASTKÓW D. I. MENDELEJEWA W METODOLOGICZNYM ASPEKTCIE

UWAGI WSTĘPNE

Wśród historyków chemii prawie niepodzielnie panuje opinia, że układ okresowy pierwiastków i prawo okresowości w chemii zostały odkryte przez Dymitrija Iwanowicza Mendelejewa (1834—1907), co miało nastąpić 17 lutego 1869 r. w Petersburgu. Niektórzy z historyków chemii twierdzą nawet, że ów wybitny systematyk z cesarstwa rosyjskiego był jedynym odkrywcą, zaś inni — A. E. Beguyer de Chancourtois, J. A. R. Newlands, W. Odling, G. D. Hinrichs i J. L. Meyer — to zaledwie prekursorzy w odkryciu zarówno układu okresowego, jak i prawa okresowości. Pierwsza opinia wyrażana jest głównie przez zachodnich historyków chemii, wśród których na wyróżnienie zasługuje zwłaszcza J. W. van Spronsen — autor wielu wartościowych prac poświęconych dziejom klasyfikowania pierwiastków chemicznych¹. Rzecznikami drugiej opinii są głównie radzieccy historycy chemii, wśród których na wyróżnienie zasługują: R. B. Dobrotin, B. M. Kiedrow, A. A. Makarenia, D. N. Trifonow i wielu innych². W każdym razie, nawet gdy twierdzi się, że było kilku odkrywców układu okresowego i prawa okresowości, to przyznaje się, iż jednym z nich był na pewno Mendelejew. Nie są mi znane opinie odmawiające Mendelejewowi miana „odkrywcy” — zarówno w pisarstwie XIX-wiecznych, jak i XX-wiecznych historyków chemii.

Brak opinii odmawiających Mendelejewowi miana „odkrywcy” świadczy tylko o tym, że wśród historyków chemii panuje i panowało przekonanie o wysokim profesjonalnym autorytecie rosyjskiego systematyka pierwiastków chemicznych. W każdym razie nie rozstrzyga kwestii: *czy uczony ten był w ogóle odkrywcą układu okresowego i prawa okresowości w chemii?* Rozstrzygnięcie tej kwestii zależy od rozumienia wyrażań użytych w jej sformułowaniu, w szczególności zaś wyrażań: „odkrywca”, „układ okresowy” i „prawo okresowości”. W sytuacji, gdy brak definicji regulujących terminu „odkrywca” i pokrewnych (np. „odkrycie naukowe”), trudno w ogóle w sposób wiążący wypowiadać się na temat konstatacji typu „*A jest odkrywcą*”, gdzie *A* oznacza jakiegось ba-

¹ Por. J. W. van Spronsen. *The Periodic System of Chemical Elements. A History of the First Hundred years*. Amsterdam 1969.

² Por. moje recenzje opublikowane od 1970 r. na łamach takich periodyków, jak „Kwartalnik Historii Nauki i Techniki” i „Człowiek i Światopogląd”.

dacza. Konstatacja taka ma charakter informacyjnego szumu, chociaż na terenie języka potocznego przyporządkowuje się jej pewne charakterystyki pozytywnie dowartościowujące badacza, którego obdarza się mianem „odkrywcy”³.

Pozostawmy jednak na razie na uboczu rozważania semantyczne dotyczące rozumienia terminu „odkrywca” i pokrewnych, zajmijmy się natomiast tytułową kwestią niniejszego artykułu, nie przesądzając o tym, czy Mendelejew był, czy też nie był odkrywcą układu okresowego i prawa okresowości w chemii. Jest oczywiste, że w zależności od rozumienia poszczególnych terminów odpowiedź na stawiane pytania może być rozmaita.

W niniejszym artykule przyjmę jako punkt wyjścia rozważań sekwencję pozytywnych faktów z dziejów chemii, a mianowicie to, że Mendelejew i inni chemicy XIX w. opublikowali prace, w których mowa o klasyfikowaniu pierwiastków chemicznych.

Termin „pierwiastek chemiczny” odnosi się tu do tworów przyrody o tej samej ogólnej charakterystyce, a mianowicie miały to być twory dalej już nierozkładalne metodami chemicznymi, zdolne przy tym do reagowania w reakcjach zwanych „chemicznymi” (synteza, analiza, wymiana). Niektórzy chemicy XIX w. uważali jednak, że nie jest wykluczone, iż twory przyrody zwane „pierwiastkami chemicznymi” są mieszaninami lub nawet swego rodzaju połączeniami innych pierwiastków chemicznych, a przeto nie jest również wykluczone rozdzielanie tych pierwszych metodami chemicznymi lub fizycznymi. W XIX w. takie poglądy nie należały do rzadkości. W każdym razie można w sposób uzasadniony stwierdzić, że w odniesieniu do niektórych tworów przyrody panowała daleko idąca zgoda, aby je nazywać „pierwiastkami chemicznymi” czyli już dalej nierozkładalnymi metodami chemicznymi. Twory te wielokrotnie próbowano sklasyfikować w operatywnych układach; niektóre z tych układów nazywano „naturalnymi”, inne — „sztucznymi”. Do pierwszych zaliczano m.in. te, które odznaczały się cechą okresowości. Cechę tę wykazywały układy wspomnianych już systematyków: Beguyera de Chancourtoisa, Newlandsa, Odlinga, Hinrichsa, Meyera, Mendelejewa i wielu innych, którzy nawiązywali do prac wymienionych badaczy.

Warto tu dodać, że w XIX w. rozważania na temat pierwiastków chemicznych na ogół pozostawały w merytorycznym związku z rozważaniami na temat chemicznej atomistyki J. Daltona i jego następców. Nie znaczy to jednak, że wszyscy systematycy XIX w. uważali, iż chemiczna atomistyka jest niezbędna dla uprawiania chemii jako nauki. Dobrze znane jest w tej sprawie stanowisko wybitnego fizykochemika Wilhelma Ostwalda, mniej zaś wybitnego systematyka Mendelejewa. Zdaniem tego ostatniego atomistyczna frazeologia wcale nie jest niezbędna w chemii. Chociaż sam uważał się za kontynuatora Daltona i stosował ową frazeologię, zwłaszcza termin „ciężar atomowy”, niemniej jest wątpliwe, aby można było w sposób uzasadniony i bez zastrzeżeń nazwać Mendelejewa „atomistą” w chemii. Podobnie wątpliwe byłoby nazywanie go „materialistą”, czy też „żywiolowym materialistą dialektycznym” — jak to niekiedy czynili do niedawna radzieccy komentato-

³ Por. S. Zamecki: *Pojęcie odkrycia naukowego a historia dziedziny nauki*. Wrocław 1988 (w druku).

rzy z B. M. Kiedrowem na czele. Z perspektywy dnia dzisiejszego można powiedzieć, że Mendelejew był reprezentantem *eklektyzmu zdyscyplinowanego*, który najtrafniej można określić jako swoistą mieszankę poglądów *realistycznych* (istnieje obiektywna poznawalna rzeczywistość) i *minimalistycznych* (poznawać możemy zjawiskowe przejawy owej rzeczywistości oraz formułować ilościowe prawa naukowe)⁴. Minimalizm przejawiał się w pisarstwie Mendelejewa w awersji do tych koncepcji, które angażowały rozmaicie wyartykułowane hipotezy atomistyczne — czy to w wydaniu Daltona i W. Prouta, czy to J. J. Berzeliusa⁵, S. Arrheniusa, N. Morozowa⁶ a częściowo M. Skłodowskiej-Curie. Jednocześnie, co nader interesujące, Mendelejew przeciwstawiał się niektórym skrajnie pozytywistycznym tendencjom w chemii, których reprezentantem był Ostwald. Byłoby z pewnością wskazane zająć się w przyszłości całokształtem filozoficznych poglądów Mendelejewa — uczonego o wielkim wszak autorytecie, a przeto mającego pewien wpływ na kształtowanie się filozoficznych poglądów odbiorców jego publikacji⁷. Mniemam, że w tym zakresie wiele jest to zrobienia.

PIERWSZE NAUKOWE PRACE MENDELEJEWA

W 1855 r. Mendelejew ukończył Wydział Fizyko-Matematyczny w Głównym Instytucie Pedagogicznym (Petersburg), gdzie jego kierownikiem naukowym w zakresie chemii był A. A. Woskresienski. Po ukończeniu studiów przedstawił dysertację zatytułowaną *Izomorfizm w swjazi s drugimi odnoszenijami kristaliczeskoj formy k sostawu*⁸. Jest to bardzo wnikliwa praca, zamionująca duże odczytanie autora w zachodniej literaturze przedmiotu.

We wrześniu 1856 r. Mendelejew przedstawił i obronił dysertację na stopień magistra chemii. Nosi ona tytuł *Udielnyje objomy*. Dysertacja ta została opublikowana we fragmentach w tym samym roku⁹, pozo-

⁴ Por. S. Zamecki: *Na marginesie książki (red.) B. P. Nikolski, L. S. Lilicz: „Ewolucja idei D. I. Mendelejewa w sowriemiennoj chimii”*. „Kwartalnik Historii Nauki i Techniki” 1987 nr 2.

⁵ Por. S. Zamecki: *Metodologiczne problemy XIX-wiecznej chemii — Jöns Jacob Berzelius*. „Człowiek i Światopogląd” 1984 nr 2; tenże: *Na marginesie książki J. I. Solowiewa i W. I. Kurinnoja „Jöns Jacob Berzelius. Żyżń i diejatielnost”*. „Kwartalnik Historii Nauki i Techniki” 1983 nr 1.

⁶ Por. S. Zamecki: *Problemy klasyfikowania pierwiastków chemicznych w XIX wieku. Studium historyczno-metodologiczne* (książka w przygotowaniu). W książce tej w jednym z paragrafów jest mowa o poglądach N. Morozowa stanowiących przykład spekulowania w stylu maksymalistycznym w chemii.

⁷ W opinii autora niniejszego artykułu nie należy lekceważyć roli, którą odegrali człowieki uczeni w kształtowaniu się filozoficznych poglądów szerokich kręgów społeczeństw. Nie jest wykluczone, że wpływ ten był niejednokrotnie większy aniżeli profesjonalnych filozofów.

⁸ D. I. Mendelejew. *Izomorfizm w swjazi s drugimi odnoszenijami kristaliczeskoj formy k sostawu*. W: *Pieriodiczeskij zakon*. Redakcija, statija i primieczanija B. M. Kiedrowa. Moskwa 1958, s. 616—635.

⁹ D. I. Mendelejew: *Połožienija, izbrannyje dla zaszczyszczienija na stiepień magistra chimii*. (W:) *Pieriodiczeskij zakon. Dopolnitielnyje materiały*. Redakcija i komentarii B. M. Kiedrowa. Moskwa 1960, s. 9—42.

stałe ukazały się drukiem po przeszło stu latach — w 1960 r.¹⁰ Czytając tę pracę, współczesny czytelnik może tylko zdziwić się, jak to było możliwe, że w Głównym Instytucie Pedagogicznym, gdzie tradycja w zakresie badań chemicznych nie była wszak znacząca, mogła powstać tak wybitna rozprawa. Bez wątplenia zdecydowały o tym nie tylko ogromny talent i pracowitość młodego uczonego, ale także godne pozazdrosczenia kierownictwo naukowe ze strony Woskresienskiego.

W latach 1859—1861 Mendelejew przebywał na stażu naukowym w uniwersytecie w Heidelbergu, z którego powrócił jako uczonego o poglądach niemal już ukształtowanych — głównie dzięki kontaktom naukowym z czołowymi chemikami Europy oraz uczestnictwu w I Międzynarodowym Kongresie Chemików w Karlsruhe (1860). Niemniej z tych lat pochodzi niezbyt udana rozprawa uczonego, zatytułowana *Czasteczko-woje sciepljenje niekotorych židkich organicznych sojedinenij*¹¹. Stanowi ona rezultat badań przeprowadzonych w Heidelbergu¹².

W czasie pobytu na Kongresie Chemików w Karlsruhe Mendelejew wysłał obszerny list do swego nauczyciela Woskresienskiego, stanowiący w gruncie rzeczy komunikat z obrad Kongresu. List ten został opublikowany już w 1860 r. w Petersburgu¹³. Najważniejszym jego szczegółem jest wyrażenie przez Mendelejewa zainteresowania wartościami ciężarów atomowych zaproponowanymi przez Stanisłao Cannizzarę. Nie odnosi się jednak wrażenia, aby Mendelejew zaakceptował wówczas tę propozycję. Pewne fakty, o których niżej mowa, wskazują, że uczonego pozostał na starych pozycjach wyznaczonych jeszcze przez system ciężarów atomowych Ch. Gerhardta (1843). Miało to poważne (negatywne) konsekwencje dla dalszej pracy Mendelejewa w zakresie klasyfikowania pierwiastków.

W gruncie rzeczy, po powrocie z Heidelbergu w 1861 r., Mendelejew dysponował niezbędnymi przesłankami teoretycznymi, w oparciu o które miał on już wówczas możność skonstruowania układu okresowego pierwiastków. Oczywiście, były pewne utrudnienia, jak na przykład to, że nie odkryto jeszcze indu In. Pierwiastek ten zresztą sprawił później Mendelejewowi sporo kłopotu. Podobnie wiedza uczonego o czie Cs była jeszcze bardzo fragmentaryczna (odkryty w 1860 r.); rubid Rb i tal Tl odkryto właśnie w 1861 r., toteż zapewne nic jeszcze o nich nie wiedział. Jednakże niezbędne przesłanki teoretyczne były do dyspozycji Mendelejewa. Mimo to — jak mogę sądzić — względy naukowe dwójakiego typu zdecydowały o tym, że uczonego nie podjął w 1861 r. wysiłków sklasyfikowania pierwiastków.

Oto w tym samym roku Mendelejew przystąpił do wykładania chemii organicznej w Uniwersytecie Petersburskim. Była to dla niego, w zasadzie, nowa specjalność w ramach chemii. Przygotowywanie wykładów było z pewnością czasowo absorbujące, tym bardziej, że jednocześnie pracował nad książką z zakresu chemii organicznej. Książka ta opu-

¹⁰ Tamże, s. 42—94.

¹¹ Fragment tej rozprawy został opublikowany na łamach petersburskiego periodyka „Gornyj żurnal” 1860 s. 380—381, 557—582.

¹² Rezultaty badań przeprowadzonych przez Mendelejewa w Heidelbergu zostały ocenione przez petersburskich chemików za mniej jak skromne.

¹³ D. I. Mendelejew: *Chimiczeskij kongres w Karlsruhe*. (W.) „Sainkt-Pietierburskije Wiedomosti” 1860 nr 238.

blikowana została w 1861 r. Nosi ona tytuł *Organiczeskaja chimija*¹⁴. Był to pierwszy oryginalny podręcznik poświęcony chemii organicznej w cesarstwie rosyjskim. Szczegółem istotnym tego podręcznika jest to, że został on napisany z punktu widzenia poglądów Avogadry-Gerhardta, a także i to, że wiele miejsca poświęcono w nim fizycznym właściwościom związków organicznych. W książce tej znaleźć można następujący wykaz wartości równoważników (i ciężarów atomowych) pierwiastków chemicznych liczonych względem wodoru¹⁵:

H = 1	As = 75	Fe = 28
Cl = 35,5	C = 12	Zn = 32,7
Br = 80	B = 11	Sn = 58,8
J = 127	Si = 14	Pb = 103,5
O = 16	K = 39	Cu = 31,7
S = 32	Na = 23	Hg = 100
N = 14	Ca = 20	Ag = 108
P = 31,2	Ba = 68,5	Pt = 98,8.

Dane te świadczą: 1) że Mendelejew mieszał pojęcia ciężaru atomowego i równoważnika, gdyż dla niektórych pierwiastków przyjmował wartości równoważników, a dla innych — ciężarów atomowych; 2) że nie przeszedł jeszcze na pozycje Cannizzary, a pozostał zwolennikiem — z drobnymi modyfikacjami wartości podanych przez Gerhardta.

Tak więc drugim powodem, który zdecydował o niepodjęciu w 1861 r. problematyki klasyfikowania pierwiastków przez Mendelejewa było zostawanie na pozycjach wyznaczonych właśnie przez Gerhardta. Beguyer de Chancourtois był natomiast pierwszym wybitnym systematykiem, chociaż nie chemikiem, który zaakceptował wartości podane przez Cannizzarę, toteż zdołał w 1862 r. dojść do fragmentu układu okresowego.

W grudniu 1865 r. Mendelejew został profesorem Uniwersytetu Petersburskiego w katedrze chemii technicznej, zaś w październiku tegoż roku został przeniesiony do katedry chemii ogólnej, którą opuścił Woskresienski. W tym samym roku Mendelejew rozpoczął wykłady z chemii ogólnej i nieorganicznej. Kontynuował je w latach następnych¹⁶.

W jednym z opublikowanych wykładów Mendelejewa z roku akademickiego 1867/68 znajduje się tabela pierwiastków wraz z wartościami ich ciężarów atomowych¹⁷. Wgląd w podane wartości pozwala na stwierdzenie, że uczyony zbliżył się już nieco do liczb podanych przez Cannizzarę. Tabela ułożona jest w porządku alfabetycznym nazw pierwiastków w wersji łacińskiej. Obejmuje ona 63 pierwiastki, w tym jeden fikcyjny — dydym Di (nie mylić z dysprozem Dy). Wszystkie te, i tylko te pierwiastki, Mendelejew umieścił w swym pierwszym układzie z 1869 r., niekiedy z tymi samymi błędami.

¹⁴ Por. D. I. Mendelejew: *Organiczeskaja chimija*. Izd. 2. S.-Pietierburg 1863.

¹⁵ Tamże s. IV.

¹⁶ Por. D. I. Mendelejew. *Izbrannyje lekcyi po chimii*. Pod red. A. A. Makarenii. Moskwa 1968.

¹⁷ Por. D. I. Mendelejew: *Pieriodiczeskij zakon. Dopotnitelnyje matieriaty*, s. 200—201.

Owocem działalności pedagogicznej Mendelejewa w zakresie chemii ogólnej i nieorganicznej jest jego podręcznik *Osnowy chemii*, którego pierwsza część opublikowana została w marcu 1869 r. Część ta zawiera następującą tabelę wartości ciężarów atomowych pierwiastków¹⁸:

H = 1	Mg = 25
O = 16	Zn = 65,3
N = 14	Cu = 63,5
C = 6	Hg = 200
Cl = 35,5	Pb = 207
J = 127	P = 31
Na = 23	Al = 27,4
K = 39	Cr = 52
Ag = 108	Mn = 55
S = 32	Fe = 56
Ca = 40	Si = 28.

Porównanie wartości ciężarów atomowych w tej tabeli z wartościami umieszczonymi w książce *Organiczeskaja chimija* (1861) wskazuje, że Mendelejew już przeszedł od systemu wartości ciężarów atomowych Gerhardta do systemu Cannizzary, z jednym osobliwym wyjątkiem. Otóż dla węgla C przyjął on wartość 6 czyli taką, jaką przyjmował L. Gmelin (1827) i Dumas (1828). Był to duży błąd Mendelejewa, który uczony usunął 17 lutego 1869 r. konstruując swój układ pierwiastków.

Przyjęcie systemu wartości ciężarów atomowych Cannizzary było niezbędnym krokiem w dziele sklasyfikowania pierwiastków w sposób poprawny z chemicznego punktu widzenia. Inni systematycy, o których pisałem gdzie indziej¹⁹, wcześniej aniżeli Mendelejew zaakceptowali system Cannizzary i dzięki temu mogli też wcześniej dojść do własnych układów okresowych.

Trudno dziś autorytatywnie rozstrzygnąć, dlaczego Mendelejew dopiero w 1869 r. przeszedł na stronę Cannizzary²⁰. Mogę tylko przypuszczać, że po powrocie z Heidelbergu w 1861 r. nie znalazł w Petersburgu nikogo, z kim mógłby kompletnie rozstrzygać swoje wątpliwości. W każdym razie źródła rosyjskie i radzieckie zgodnie pomijają tę kwestię milczeniem. Tym sposobem, bez drobiazgowej analizy prac uczonych poprzedzających skonstruowanie przez niego układu okresowego może powstać wrażenie, że Mendelejew doznał 17 lutego 1869 r. jakiegoś osobliwego olśnienia. Prawda jest inna. Uczony *obiektywnie* zmierzał do skonstruowania swego układu pierwiastków poprzez wcześniejsze swe prace, wykłady i pisanie *Osnow chemii*. Można też sądzić, że lektura prac autorów zachodnich przyczyniła się walenie zarówno do porzucenia starożytnego systemu Gerhardta, jak wreszcie do podjęcia tematu klasyfikowania pierwiastków. Jednak niezbędny jest na tym miejscu pewien komentarz.

¹⁸ D. I. Mendelejew: *Osnowy chemii*. Izd. 1, cz. 1. S.-Pietierburg 1869 s. 356—357.

¹⁹ S. Zamecki: *Problem klasyfikacji pierwiastków chemicznych w XIX stuleciu*. „Człowiek i Światopogląd” 1977 nr 9.

²⁰ Por. A. A. Makarenia: *D. I. Mendelejew i fizykochimiczeskije nauki*. Moskwa 1972 s. 39—42.

Otóż Mendelejew wykazywał już w czasie studiów w Głównym Instytucie Pedagogicznym duże zainteresowanie problematyką klasyfikowania przedmiotów badanych nie tylko w ramach chemii i mineralogii, ale także biologii. Radzieccy komentatorzy, na przykład L. S. Kierowa, akcentują doniosły wpływ na przyszłego uczonego trzech profesorów wspomnianej uczelni: A. A. Woskresienskiego, S. S. Kutorga i F. F. Brandta. Autorka sugeruje, że dzięki zainteresowaniu biologią Mendelejew w swych pracach z zakresu chemii na mocy *analogii* wykorzystał metodę porównawczą wprowadzoną do biologii przez G. Cuviera, zaś w chemii owocnie rozwijaną przez Gerhardta i A. Laurenta. Wskazuje też, że właśnie z inspiracji ze strony biologii uczonego poszukiwał naturalnej klasyfikacji pierwiastków, którą przeciwstawiał różnym sztucznym klasyfikacjom, a także że planował napisanie wielu książek poświęconych tematom, które go interesowały jako encyklopedystę z zamiłowania. W świetle ustaleń L. S. Kierowej można uznać, że atmosfera Głównego Instytutu Pedagogicznego sprzyjała ukształtowaniu się otwartej postawy Mendelejewa na problemy, które nurtowały współczesnych mu uczonych zarówno cesarstwa rosyjskiego, jak i Europy Zachodniej. Owa otwartość wyraziła się szczególnie w chemicznych poglądach Mendelejewa, a mianowicie w pełnej recepcji poglądów Gerhardta i Laurenta z jednej strony, z drugiej zaś częściowej poglądów Berzeliusa wszelako z odrzuceniem jego dualistycznej (elektrochemicznej) teorii budowy związków chemicznych²¹.

W wielu pracach z zakresu historii chemii podkreśla się fakt, że Mendelejew poszukiwał ogólnych praw w dziedzinie nauk przyrodniczych. Dążność ta wyraziła się w latach 50-ych XIX w. w jego badaniach nad objętościami właściwymi substancji gazowych, a wyrastała z fascynacji mechaniką Newtona, która — jak sądził Mendelejew — stanie się w przyszłości podstawą chemii. Przypomnę, że Mendelejew prowadził badania nad stosownością prawa Boyle'a-Mariotte'a, wykazując, zresztą nie on jeden, odstępstwa gazów od tego prawa. Według obiegowych opinii, poszukiwanie przez Mendelejewa praw ogólnych ma świadczyć o rzekomo materialistycznym światopoglądzie tego wybitnego uczonego. Niektórzy komentatorzy, jak na przykład B. M. Kiedrow, traktują Mendelejewa jako reprezentanta tzw. żywiolowego materializmu dialektycznego. Kwalifikacja taka wprowadza w błąd, chociaż trudno uczonemu odmówić pewnych elementów myślenia dialektycznego.

Wspominam o tych sprawach z tego względu, że uważam, iż należy we właściwych proporcjach oceniać osiągnięcia Mendelejewa w zakresie klasyfikowania pierwiastków, a także iż należy bardzo ostrożnie interpretować jego wypowiedzi. W odniesieniu do problematyki klasyfikowania pierwiastków oznacza to tyle, że uczonego poszukiwał ich naturalnej klasyfikacji opartej na obiektywnej podstawie, ale to wcale nie obligowało go do wyznawania poglądów materialistycznych. Mieścił się on w ogólnej formule eklektyzmu zdyscyplinowanego, pod którą mogli się podpisać w XIX w. między innymi materialisci i pozytywiści.

²¹ Por. L. S. Kierowa: *Niekotoryje osobiennosti tvorczestwa D. I. Mendelejewa*. (W:) *Ewolucyja idiej D. I. Mendelejewa w sowriemiennoj chimii*. Lenin-grad 1984.

PIERWSZY UKŁAD PIERWIASTKÓW MENDELEJEWA

Akceptacja przez Mendelejewa systemu ciężarów atomowych Cannizzary była niezbędna dla podjęcia problematyki klasyfikowania pierwiastków i wypracowania ich układu okresowego. W okresie od 17 lutego 1869 r. aż do śmierci (1907) uczony zajmował się tą problematyką, obiektywnie kontynuując badania swych europejskich i amerykańskich poprzedników²². W okresie tym można wyróżnić podokres, w którym Mendelejew napisał i opublikował najważniejsze swoje prace na temat zarówno układu okresowego, jak i prawa okresowości. Chodzi o lata 1869—1871, określane niekiedy przez historyków chemii mianem „okresu odkrycia”, w których powstało 31 prac poświęconych wskazanej problematyce. Chodzi oczywiście o prace oryginalne.

W styczniu 1869 r. Mendelejew przystąpił do pisania dwu pierwszych rozdziałów drugiej części książki *Osnowy chemii*. Wychodząc z początkowo przyjętej przez siebie zasady omawiania pierwiastków na podstawie ich wartościowości, Mendelejew rozpoczął tę część od potasowców jako pierwiastków jednowartościowych. Po napisaniu dwu pierwszych rozdziałów stanęło przed nim zagadnienie, jaką następnie omawiać grupę pierwiastków. Sprawa komplikowała się o tyle, że 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 jako jednowartościowe, w innych zaś jako dwuwartościowe (a nawet trójwartościowe). Początkowo Mendelejew zamierzał omówić miedziowce bezpośrednio po potasowcach, jednakże zmienił plany i zaczął poszukiwać innej zasady, na podstawie której można by umieścić pierwiastki w ich grupach naturalnych. Podstawę tę widział w szeroko pojętym podobieństwie chemicznym pierwiastków (nie tylko ich wartościowości) oraz w wartościach ich ciężarów atomowych.

W lutym 1869 r. Mendelejew przystąpił do pierwszej swej próby sklasyfikowania pierwiastków. 17 lutego tegoż roku układ pierwiastków był już gotowy. Nosił on nazwę *Opyt sistiemy elementow osnovannoj na ich atomnom wiesie i chemiczeskom schodstwie*. Oto ten układ²³:

			Ti = 50	Zr = 59	? = 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	Pd = 106,6	Os = 199
			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
H = 1			Zn = 65,2	Cd = 112	
	Be = 9,4	Mg = 24	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	B = 11	Al = 27,4	? = 70	Sn = 118	
	C = 12	Si = 28	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	N = 14	P = 31	Se = 79,4	Te = 128?	
	O = 16	S = 32	Br = 80	J = 127	
	F = 19	Cl = 35,5	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
Li = 7	Na = 23	K = 39	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		Ca = 40	Ce = 92		
		? = 45	?Er = 56		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Układ Mendelejewa ma charakter „pasjansowy”, w czym przypomina ten, który angielski chemik William Odling opublikował w 1864 r. Warto wspomnieć, że w kwietniu 1869 r. na kolejnym posiedzeniu Rosyjskiego Towarzystwa Chemicznego w Petersburgu F. N. Sawczenkow doniósł obecnemu na nim Mendelejewowi, że Odling w przekładzie rosyjskim z 1867 r. swej książki *Kurs praktycznej chemii*²⁴ podał tabelę zbliżoną do Mendelejewowskiej. Komentarz Mendelejewa w tej sprawie (z 5 kwietnia 1869 r.) jest następujący: „Jednak Odling niczego nie mówi o sensie swojej tabeli i, o ile mi wiadomo, nigdzie o niej nie wspomina. Była mi ona dotychczas w ogóle nie znana, jak zapewne większości chemików. Gdyby Odling przypisywał swojej tabeli jakiegokolwiek teoretyczne znaczenie, to zapewne napisałby na ten temat, dotyczący, jak mi się wydaje, podstawowych zagadnień chemii. We wspomnianym dziele owa tabela zatytułowana jest zwyczajnie: *Ciężary atomowe i symbole pierwiastków*”²⁵.

Nie mam żadnych podstaw, aby twierdzić, że Mendelejew znał układ Odlinga, gdy konstruował swój własny. Z tego względu ograniczę się do stwierdzenia, że oba układy są do siebie zbliżone. Niezależnie od tego nasuwa się uwaga, że fakt to mało prawdopodobny aby Mendelejew nie znał układu Odlinga zawartego w rosyjskim przekładzie książki wydanej zaledwie dwa lata wcześniej w cesarstwie rosyjskim.

Rychło po skonstruowaniu swego pierwszego układu, Mendelejew napisał artykuł zatytułowany *Sootnoszenije swoistw s atomnym wiesom elementow*, który ukazał się drukiem na łamach petersburskiego „Żurnala Russkogo Chemicznego Obszczestwa” (1869). Sądząc po informacjach samego Mendelejewa zawartych w tym artykule, został on napisany nie później niż 5 kwietnia 1869 r.²⁶ Niemieckie streszczenie tego artykułu ukazało się również w tym samym roku, a mianowicie na łamach periodyka „Zeitschrift für Chemie”²⁷.

Artykuł Mendelejewa zawiera nie tylko układ pierwiastków z 17 lutego 1869 r., ale nadto analizę i konstrukcję tego układu. Autor dostarcza po prostu opisu własnego rozumowania w procesie konstruowania układu, można przeto artykuł potraktować jako rekonstrukcję tego procesu, który dokonał się kilka tygodni wcześniej, a mianowicie 17 lutego 1869 r.²⁸

²² Chodzi zwłaszcza o J. P. Cooke'a i G. D. Hinrichsa. Por. J. W. van Spronsen. *The Periodic System of Chemical Elements...*

²³ Układ ten podaję na podstawie: D. I. Mendelejew: *Pieriodiczeskij zakon*, Pod red. B. M. Kiedrowa. Moskwa 1958 s. 9.

²⁴ Por. W. Odling: *Kurs praktycznej chemii*. S.-Pietierburg 1867 s. 224.

²⁵ D. I. Mendelejew: *Sootnoszenije swoistw s atomnym wiesom elementow*. (W:) „Żurnał Russkogo Chemicznego Obszczestwa” 1869 t. 1 wyp. 3, s. 77.

²⁶ Tamże, s. 77.

²⁷ D. Mendeleeff: *Über die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente*. (W.) „Zeitschrift für Chemie” Neue Folge. 1869, Bd. V s 405—406.

²⁸ Por. B. M. Kiedrow: *Filosofskij analiz pierwych trudow D. I. Mendelejewa o pieriodiczeskom zakonie*. Moskwa 1959 s. 38—57.

Mendelejew rozpoczyna swój artykuł od przedyskutowania dotychczasowych klasyfikacji pierwiastków chemicznych, jak: 1) podziału na metale i niemetale; 2) podziału według stosunku do wodoru i tlenu; 3) podziału według porządku elektrochemicznego; 4) podziału według wartościowości. Wszystkie te klasyfikacje uważa za niezadawalające, stwierdzając przy tym: „[...] w czasach obecnych nie ma ani jednej ogólnej zasady wytrzymującej krytykę, mogącej służyć jako oparcie w sądzie- niu o względnych właściwościach pierwiastków i pozwalającej na ich umieszczenie w bardziej lub mniej ścisłym układzie”²⁹. Konstatując to, Mendelejew nie odwołał się do żadnych będących w obiegu społecznym prac chemików.

Szczególnie ostro Mendelejew skrytykował klasyfikacje oparte na pojęciu wartościowości (uczony posługiwał się terminem „atomnost”). Stwierdził on zgodnie z prawdą, że niektóre pierwiastki wykazują zmienną wartościowość, na przykład ołów Pb bywa cztero- i dwuwartościowy względem tlenu. Jeżeli przeto — konkludował uczony — uznaje się, że niektóre pierwiastki charakteryzują się zmienną wartościowością, to dla- czego by nie dopuścić, że inne, jak wodór, nie mogą też mieć zmiennej wartościowości. Tym sposobem nie pojawiają się żadne trudności w wy- jaśnieniu istnienia i struktury żadnego związku, ale nie pojawi się przy tym pewność w sądach³⁰.

Mendelejew przyznawał jednak, że w odniesieniu do niektórych grup pierwiastków nie ma wątpliwości, że stanowią one „naturalny szereg podobnych przejawów materii”. Kwestia ta była — dodam od siebie — przedmiotem rozważań systematyków lat 1817—1860. Co do Mendele- jewa, to wymienił on nazwiska tylko takich uczonych, jak: P. Kremers, J. B. A. Dumas, M. von Pettenkofer, N. N. Sokołow i E. Lenssen. Wy- gląda na to, że prace innych zachodnich systematyków były mu nie- znane. Przy okazji Mendelejew przedyskutował problem odmian alotropo- wych pierwiastków, sprzeciwiając się próbom ich sklasyfikowania opar- tych na takiej czy innej odmianie alotropowej. Należy dążyć — jego zdaniem — nie do klasyfikacji odmian alotropowych, a do klasyfikacji pierwiastków. Spośród wszystkich właściwości istnieje tylko jedna wła- ściwość dająca się wyrazić liczbowo a przy tym dla danego pierwiastka niezmienna, a mianowicie *ciężar atomowy*. Wartości tej właściwości zo- stały zadowolająco — zdaniem Mendelejewa — oznaczone przez Ger- hardta i Cannizzarę. Dzięki nim przestano mieszać pojęcie równoważ- nika i ciężaru atomowego³¹. Ściśle rzecz biorąc, Mendelejew powinien wymienić w kontekście swych rozważań raczej tylko Cannizzarę.

Tak więc Mendelejew uzasadnił wybór ciężaru atomowego jako wła- ściwości podstawowej służącej do sklasyfikowania pierwiastków. Cho- dziło mu o to, aby klasyfikacja była oparta na właściwości porównywal- nej w zbiorze klasyfikowanym.

Oto, co uczony napisał o początkach swych zabiegów klasyfikacyj- nych: „Pierwsza próba, dokonana w tym względzie, była następująca: wybrałem ciała o najmniejszym ciężarze atomowym i ułożyłem je w po-

²⁹ D. I. Mendelejew: *Sootnoszenije swojstw s atomnym wiesom elemen- tow*, s. 64.

³⁰ Tamże, s. 64.

³¹ Tamże, s. 66—67.

rządki wartości ich ciężaru atomowego. Okazało się przy tym, że istnieje jak gdyby *okres* (podkr. moje — S.Z.) właściwości ciał prostych, i nawet pod względem wartościowości pierwiastki następują jeden po drugim w porządku arytmetycznej kolejności wartości ich udziału:

Li = 7; Be = 9,4; B = 11; C = 12; N = 14; O = 16; F = 19
 Na = 23; Mg = 24; Al = 27,4; Si = 28; P = 31; S = 32; Cl = 35,5
 K = 39; Ca = 40; — Ti = 50; V = 51; — —

W klasie pierwiastków mających udział ponad 100, spotykamy zupełnie analogiczny nieprzerwany szereg:

Ag = 108; Cd = 112; Ur = 116; Sn = 118; Sb = 122; Te = 128; J = 127.

Okazuje się, że Li, Na, K, Ag pozostają w takim samym stosunku wzajemnym, jak C, Si, Ti, Sn lub jak N, P, V, Sb itd. Zrodziło się wówczas przypuszczalnie: czy (aby) właściwości pierwiastków nie wyrażają się w ich ciężarze atomowym, czy (aby) na nim nie można oprzeć układu? ³²

Zwraca uwagę użycie przez Mendelejewa terminu „okres”, co może sugerować, że w toku pisania artykułu lub wcześniej zamierzał on wytworzyć klasyfikację o charakterze okresowym. Warto dodać, że kolejność pierwiastków wymienionych przez Mendelejewa jest identyczna jak w *Vis tellurique* de Chancourtoisa (1862) z pominięciem wodoru H i dodaniem wanadu V. Inni systematycy lat 1862—1869 podawali te same pierwiastki w identycznej kolejności.

„W proponowanym układzie — pisał dalej Mendelejew — za podstawę określenia miejsca pierwiastka służy jemu właściwy ciężar atomowy. Zestawienie znanych dotychczas ciał prostych według ciężarów ich atomów prowadzi do wniosku, że sposób ułożenia pierwiastków według ich ciężaru atomowego nie przeczy naturalnemu podobieństwu występującemu między pierwiastkami, a przeciwnie, wprost na nie wskazuje. W tym celu wystarczy zestawić następujących 6 grup:

	Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137
Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133
F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
C = 12	Si = 28	—	Sn = 118

Tych sześć grup jasno pokazuje, że między naturalnymi właściwościami pierwiastków i wartościami ich ciężaru atomowego występuje pewien ścisły związek. Nie powinno się jednak mniemać, że taki stosunek stanowi podobieństwo homologii, a to z tego powodu, że dla pierwiastków, których udział jest dokładnie oznaczony, nie istnieje autentyczna różnica homologiczna. Chociaż udziały sodu i potasu, fluoru i chloru, tlenu i siarki, węgla i krzemu różnią się o 16, to udziały azotu i fosforu różnią się o 17, co ważniejsze jednak — różnica między wapniem i strontem, potasem i rubidem, chlorem i bromem itd. jest niejednakowa i zmienia jej, po pierwsze, wykazuje pewną prawidłowość, i, po drugie, jest

³² Tamże, s. 67.

o wiele większa od tej różnicy, którą można przypisać niedokładności oznaczeń. We wskazanych wyżej zestawieniach rzuca się w oczy ścisła kolejność w zmianie ciężarów atomowych w szeregach horyzontalnych i kolumnach wertykalnych. Tylko udział telluru zdaje się wypadać z szeregu, ale z powodzeniem może być, że jest on niedokładnie oznaczony, i, jeśli przyjmujemy dla niego zamiast ciężaru atomowego 128 — 126—124, to udział będzie zupełnie dokładny”³³.

Wszystko to, o czym pisze Mendelejew, było już znane jego poprzednikom — systematykom lat 60-ych a nawet w niektórych przypadkach lat 50-ych XIX w.

„Wszystkie zestawienia — stwierdza Mendelejew — dokonane przeze mnie w tym kierunku, prowadzą mnie do wniosku, że *wartość ciężaru atomowego określa naturę pierwiastka* na tyle, na ile ciężar cząsteczki określa właściwości i liczne reakcje ciała złożonego. Jeśli to przekonanie potwierdzi się w dalszym zastosowaniu wysuniętej zasady do badania pierwiastków, to zbliżymy się do epoki zrozumienia występujących różnic i przyczyn podobieństwa ciał pierwiastkowych. Przypuszczam, że wysunięte przeze mnie *prawo* (podkr. moje — S.Z.) nie kłóci się z ogólnym kierunkiem przyrodoznawstwa, i że dotychczas nie istniał jego dowód, chociaż były już jego szkice”³⁴.

Trudno rozstrzygnąć, co Mendelejew miał na myśli pisząc o owych „szkicach”. Ponieważ uczony użył terminu „prawo”, można dodać, że identycznego terminu użył już Newlands, gdy wysuwał swoje *prawo oktaw* w odniesieniu do pierwiastków chemicznych.

Dalej Mendelejew próbuje skonstruować układ pierwiastków, podając (w przypisie swego artykułu) następujący³⁵:

Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	—	Tl
7	23	39	63,4	85,4	108	133	—	204
Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba	—	Pb
B	Al	—	—	—	Ur	—	—	Bi?
C	Si	Ti	—	Zr	Sn	—	—	—
N	P	V	As	Nb	Sb	—	Ta	—
O	S	—	Se	—	Te	—	W	—
F	Cl	—	Br	—	J	—	—	—
19	35,5	58	80	106	127	160	190	220

Łatwo zauważyć, że układ ten — co stwierdza sam Mendelejew — stanowi rozwinięcie na płaszczyźnie układu kubicznego, ma przeto, jeśli go obrócić o 90°, w gruncie rzeczy charakter spiralny. Układy spiralne proponowali już: de Chancourtois (1862) i Hinrichs (1867).

Mendelejew, jak się zdaje, nie był zbyt zadowolony z tego układu, gdyż zbyt oddalone w nim okazały się metale alkaliczne i halogeny jako pierwiastki jednowartościowe (względem wodoru). Mając to na względzie, proponuje inny układ, ten mianowicie, który skonstruował 17 lutego 1869 r. Nie był on również zadowolony z tego ostatniego układu, jeżeli jednak zdecydował się na jego wydrukowanie w omawianym artykule, to dlatego, że wydawał mu się najtrafniejszy ze względu na do-

³³ Tamże, s. 68.

³⁴ Tamże, s. 69.

³⁵ Tamże, s. 70.

stępne dane liczbowe i informacje o podobieństwie pierwiastków. Wypowiedzi uczonego wskazują, że zdawał sobie sprawę z dyskusyjności niektórych swych ustaleń, zwłaszcza w odniesieniu do obrzeży układu.

„W wielu przypadkach — pisał Mendelejew — występuje jeszcze sporo wątpliwości co do miejsca pierwiastków niedostatecznie zbadanych, a przy tym zbliżonych do skrajów układu; i tak, na przykład, wanadowi — sądząc po badaniach Roscoego — powinno być dane miejsce w szeregu azotu, jego ciężar atomowy (51) zmusza, aby go umieścić między fosforem a arsenem. Właściwości fizyczne zdają się prowadzić do tego samego określenia położenia wanadu: i tak, tlenochlorek wanadu VOCl^3 (stosując oryginalną symbolikę Mendelejewa — S.Z.) stanowi ciecz, mającą w 14° ciężar właściwy 1,841 i wrzącą w 127° , co też go przybliża, a mianowicie stawia wyżej odpowiedniego związku fosforu. Umieszczając wanad między fosforem a arsenem, powinniśmy otworzyć tym sposobem w naszej poprzedniej tabeli odrębną kolumnę odpowiadającą wanadowi. W kolumnie tej, w szeregu węgla, otwiera się miejsce dla tytanu. Tytan pozostaje do krzemu i cyny w takim samym stosunku, według tego układu, jak wanad do fosforu i antymonu. Pod nim, w następnym szeregu, do którego należy tlen i siarka, być może trzeba umieścić chrom; wówczas chrom będzie pozostawać do siarki i telluru w takim samym stosunku, jak tytan do węgla i cyny. Wówczas mangan Mn należało by umieścić między chlorem a bromem. Utworzyłaby się przy tym następująca część tabeli:

Si = 28	Ti = 50	? = 70
P = 31	V = 51	As = 75
S = 32	Cr = 52	Se = 79
Cl = 35,5	Mn = 55	Br = 80.

Ale jest oczywiste, że dzięki temu rozerwałaby się naturalna więź członów jednego szeregu horyzontalnego, chociaż mangan wykazuje pewne podobieństwo do chloru, podobnie jak chlor do siarki.

Ponadto pojawiłaby się potrzeba utworzenia kolumny między arsenem a antymonem, umieszczając w tej grupie ciał niob $\text{Nb} = 94$, wykazujący analogię do wanadu i antymonu. W grupie magnezu, cynku i kadmu trzeba by w tej kolumnie, jak się zdaje, umieścić ind ($\text{In} = 75,6?$), o ile tylko należy on do tego samego szeregu (jest mniej lotny aniżeli Zn i Cd). Wówczas w szeregu węgla i cyny, koło tej ostatniej, trzeba by umieścić cyrkon, którego ciężar atomowy jest mniejszy od ciężaru atomowego cyny, ale większy od ciężaru tytanu. Tym sposobem, powstałoby w tym szeregu horyzontalnym wolne miejsce dla pierwiastka występującego między tytanem a cyrkonem”³⁶.

Cytowana wypowiedź wskazuje, jak wielce przenikliwy był Mendelejew. Szkoda przeto, że nie zdecydował się na taki wariant układu; uczynił to jednak w dwa lata później. Oczywiście błędna była sugestia co do możliwego miejsca indu, który został trafnie sklasyfikowany przez Meyera (1870).

Dalej Mendelejew tłumaczy się: „A zresztą, mimo to, nie zdecydowałem się aby ustanowić dwie wyżej wspomniane kolumny z tego wzglę-

³⁶ Tamże, s. 71—72.

du, że nadal pozostaną analogony należące niewątpliwie do różnych szeregów. Wystarczy wskazać na to, że Mg, Zn i Cd wykazują wiele analogii z Ca, Sr i Ba, a wtedy — jak mi się wydaje — przeniesienie tych ciał do jednej grupy Mg = 24, Ca = 40, Zn = 65, Sr = 87,6, Cd = 112, Ba = 137 oznaczałoby naruszenie naturalnego podobieństwa pierwiastków”³⁷.

Uwagi te sugerują, że Mendelejew stał na rozdrożu: 1) czy wprowadzić nowe kolumny do swego układu, upraszczając nieco „pasjansową” jego formę w kierunku bardziej nam współczesnej, ale za cenę pewnego rozmycia analogii między pierwiastkami; 2) czy zachować układ z 17 lutego 1869 r. Wybrał tę ostatnią możliwość — w imię zachowania naturalnego podobieństwa pierwiastków. Później (1871) powrócił do pierwszej możliwości, nieco modyfikując swą propozycję.

Mendelejew stwierdza też, że wszystkie pierwiastki znacznie rozpowszechnione w przyrodzie mają wartości ciężarów atomowych od 1 do 60 (H, C, N, O, Na, Al, Fe, Ca, K, Cl, S, P, Si, Mg); wyższe wartości mają pierwiastki rzadko spotykane w przyrodzie i są stosunkowo słabo zbadane. Motyw ten rozwijał także Newlands (1872). Żaden z tych badaczy nie wyciągnął konsekwencji teoretycznych z powyższego faktu. Było na to co najmniej o 50 lat za wcześnie.

Odnośnie do miejsca niektórych pierwiastków w układzie Mendelejewa wykazał dużo krytycyzmu, toteż opatrzył ich symbole znakami zapytania (itr, tor, ind). Pierwiastki te były w latach 60-ych jeszcze słabo zbadane. Nader interesująca jest natomiast następująca uwaga uczonego: „Należy przeto zauważyć, że górne człony czwartej kolumny (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) stanowią przejście do niższych członów tej kolumny, w której znajduje się Ca, K, Cl, itp.; i tak, kobalt i nikiel, chrom, mangan i żelazo stanowią wedle właściwości i wedle ciężaru atomowego przejście od miedzi i cynku do wapnia i potasu. Być może, wskutek tego, ich położenie powinno być zmienione i zamiast w górnych szeregach znalazłyby się one na dole; wówczas uzyskałoby się tutaj trzy kolumny pierwiastków wykazujących pod wieloma względami podobieństwo, a mianowicie kolumna zawierająca kobalt, nikiel, chrom, mangan i żelazo; druga kolumna — cer, lantan, dydym, pallad, rod, ruten; wreszcie trzecia kolumna zawierająca platynę, iryd i osm”³⁸.

Literalnie rzecz biorąc, były to wszystko błędne sugestie. Niemniej z nich to później (1871) wyrosła Mendelejewowska idea triad: żelazowców i platynowców (lekkich i ciężkich) stanowiąca oryginalny pomysł uczonego.

Mendelejew rozważał także problem miejsca wodoru w układzie. Stwierdził, że pierwiastek ten „[...] nie znalazł, ze względu na swój mały ciężar atomowy, określonego położenia; wydaje mi się najbardziej naturalne umieszczenie go w szeregu miedzi, srebra i rtęci, chociaż, być może, mieści się on w jakimś nieznanym szeregu, poniżej szeregu miedzi”³⁹. Była to błędna sugestia, jeżeli traktować ją literalnie.

W związku z miejscem wodoru w układzie Mendelejew uznał, że jest wielce pożądane, aby wypełnić lukę związaną z brakującymi —

³⁷ Tamże, s. 72.

³⁸ Tamże, s. 73.

³⁹ Tamże, s. 75.

jego zdaniem — pierwiastkami między wodorem a borem i węglem. Dzisiaj ta sugestia wydaje się dziwaczna, ponieważ oprócz helu Mendelejew umieścił w omawianym układzie wszystkie niezbędne pierwiastki między dopiero co wspomnianymi (czyli lit i beryl). Można sądzić, że uczony żywił już wówczas hipotezę, oczywiście błędną, że powinny istnieć lżejsze analogony berylu, boru, węgla azotu, tlenu i fluoru, a także cięższy analogon wodoru (nad berylem). Co się tyczy helu, to przez całe dziesięciolecie Mendelejew nie umieszczał go w swych układach. Wspomnianą hipotezę rozwinął pod koniec życia (w 1905 r.).

Pozostaje wreszcie kwestia nader doniosła. Otóż Mendelejew pozostawił w swoim układzie cztery miejsca pozbawione symbolów pierwiastków, a tylko zaopatrzone w liczby ze znakiem zapytania: ? = 45, ? = 68, ? = 70, ? = 180. Liczby te odpowiadają następującym pierwiastkom odkrytym w XIX lub XX w.: skandowi Sc (1879), galowi Ga (1875), germanowi Ge (1886) i hafnowi Hf (1922). Umieszczenie tych liczb w układzie stanowi zapowiedź przyszłych prognoz Mendelejewa odnośnie do niektórych jeszcze pierwiastków. W prognozach tego typu nie był pierwszym, wyprzedzili go w przewidywaniu istnienia różnych pierwiastków: J. W. Döbereiner, M. Carey Lea, Newlands, „Studiosus”, Hinrichs i Meyer.

Na zakończenie swego artykułu Mendelejew podał 8 tez streszczających jego rozważania. Tezy te zostały upowszechnione w Europie Zachodniej przez samego Mendelejewa w cytowanym wcześniej niemieckim streszczeniu jego artykułu⁴⁰. Oto one:

„1. Pierwiastki umieszczone (w układzie — S.Z.) wedle wartości ich ciężaru atomowego wykazują jawną okresowość właściwości.

2. Pierwiastki podobne co do chemicznych punktów wyjścia wykazują albo zbliżone ciężary atomowe (podobnie jak Pt, Ir, Os), albo kolejno jednostajnie zwiększające się (podobnie jak K, Rb, Cs). Jednostajność takiego zwiększania się w różnych grupach była niedostrzegana przez poprzednich obserwatorów dlatego, że w swoich obliczeniach nie posługiwali się wnioskami Gerhardta, Regnaulta, Cannizzary i innych, którzy ustalili prawdziwą wartość ciężaru atomowego pierwiastków.

3. Zestawienie pierwiastków lub ich grup wedle wartości ciężaru atomowego odpowiada tak zwanej *wartościowości (atomności)* i, pewnego stopnia, różnicy charakteru chemicznego, co widać wyraźnie w szeregu: Li, Be, B, C, N, O, F i powtarza się w innych szeregach.

4. Najbardziej rozpowszechnione w przyrodzie ciała proste mają *mały* ciężar atomowy, a wszystkie pierwiastki o małym ciężarze atomowym charakteryzują się wyrazistością właściwości. Dlatego są one typowymi (termin ten ma duże znaczenie dla Mendelejewa — S.Z.) pierwiastkami. Wodór, jako pierwiastek najlżejszy, słusznie jest wyodrębniany jako najbardziej typowy.

5. *Wartość* ciężaru atomowego określa charakter pierwiastka, podobnie jak wartość cząsteczki (powinno być raczej: „wartość ciężaru cząsteczki” — S.Z.) określa właściwości ciała złożonego, a przeto w badaniu związków powinno się zwrócić uwagę nie tylko na właściwości i ilość pierwiastków, nie tylko na ich oddziaływanie wzajemne, ale i na ciężar ich atomu. Stąd, na przykład, związki S i Te, Cl i J itp. oprócz podobieństwa wykazują także nader wyraźne różnice.

⁴⁰ Por. przyp. 27.

6. Należy oczekiwać odkrycia jeszcze wielu *nieznanych* ciał prostych (powinno być raczej: „pierwiastków” — S.Z.), na przykład, pierwiastków podobnych do Al i Si o udziale 65—75.

7. Wartość ciężaru atomowego pierwiastka może być niekiedy poprawiona, gdy się zna jego analogony. I tak, udział Te powinien być nie 128, a 123—126? (znak zapytania ma tu istotne znaczenie — S.Z.).

8. Niektóre *analogony* pierwiastków ujawniają się wedle wartości ciężaru ich atomu. I tak, uran okazuje się analogonem boru i glinu, co też potwierdza się poprzez wyliczenie ich związków”¹¹.

Pod adresem powyższych tez nasuwają się następujące uwagi. Otóż tezy 1—6 i 8 były w obiegu społecznym wśród chemików, zwłaszcza systematyków, lat 1860—1869 w Europie Zachodniej. Teza 7 jest autorstwa Mendelejewa; przy czym sugestia ta odnośnie do telluru Te jest błędna, podobnie jest z częścią tezy 8 dotyczącej uranu.

Wróćmy jeszcze do układu Mendelejewa z 17 lutego 1869 r. W układzie tym umieszczone są 63 pierwiastki, w tym jeden nieistniejący, a mianowicie dydym Di (nie mylić z dysprozem Dy odkrytym dopiero w 1886 r.). Ze znanych wówczas pierwiastków nie został umieszczony tylko hel He, odkryty w koronie słonecznej (1868). Można więc uznać, że układ ten był, w zasadzie, klasyfikacją — czyli wyczerpującym i rozłącznym podziałem pierwiastków na poszczególne grupy naturalne. Pierwiastki umieszczone są horyzontalnie w grupach naturalnych — zgodnie z ówczesną wiedzą Mendelejewa. Grup tych jest 19. W układzie Odlinga (1864) było ich 18, Newlandsa (1864) — 10, Meyera (1868) — 16 (w tym jedna pusta). Od strony chemicznej układ Mendelejewa poprawnie klasyfikuje znikomą większość pierwiastków z wyjątkiem: manganu Mn, rtęci Hg, wodoru H (powinien być w grupie metali alkalicznych lub/i węgla C lub/i fluoru F), cynku Zn i kadmu Cd w grupie razem z berylem Be i magnezem Mg (należało je rozdzielić, jak to się stało w latach następnych, ale Mendelejew nie dysponował jeszcze pojęciem podgrup głównych i pobocznych), uranu Ur (obecnie U), złoto Au, tal Tl, ołów Pb, ind In, tor Th a także przyszłe triady: żelazowców i platynowców (lekkich i ciężkich) — kolejność pierwiastków powinna być nieco zmieniona. W sumie więc Mendelejew popełnił 22 poważne błędy co do właściwego miejsca pierwiastków w grupach naturalnych. Co się tyczy ceru Ce, to został on jedynie umieszczony w układzie, ale jeszcze nie sklasyfikowany z żadnym znanym pierwiastkiem. Erb Er został dyskusyjnie umieszczony z lantanem La, zaś itr Y — zupełnie błędnie wraz z nieistniejącym dydymem Di. Tak więc, ogółem Mendelejew błędnie lub dyskusyjnie umieścił w swym układzie aż 27 pierwiastków czyli blisko połowę przez siebie uwzględnionych!

Następna kwestia — to przyjęte przez Mendelejewa wartości ciężarów atomowych. Są to, na ogół, wartości zbliżone do tych, które podał Cannizzaro na Kongresie Chemików w Karlsruhe (1860). W niektórych przypadkach odbiegają one znacznie od wartości przyjmowanych współcześnie. W szczególności dotyczy to toru Th i uranu Ur. Obecnie przyjmuje się wartości podwojone. Godne uwagi jest umieszczenie, chociaż błędne, w układzie indu In — również z błędną wartością ciężaru atomowego.

¹¹ D. I. Mendelejew: *Sootnoszenije swojstw s atomnym wiesom elementow*, s. 76—77.

Biorąc pod uwagę powyższe błędy, układ Mendelejewa nie był próbą w pełni udaną, toteż początkowo nie wywołał wśród czołowych chemików świata prawie żadnego zainteresowania. Lata następne zmieniły ten stan rzeczy.

ZAMIAST ZAKOŃCZENIA

W świetle przeprowadzonej analizy pierwszego artykułu Mendelejewa poruszającego problematykę klasyfikowania pierwiastków, narzuca się kilka doniosłych pytań. Pierwsze z nich wydać się może — w kontekście lektury prac czołowych historyków chemii — wręcz absurdalne: czy w 1869 r. Mendelejew skonstruował układ okresowy pierwiastków? Pytanie to jest niewygodne dla tych, którzy odmawiają układom zaproponowanym przez de Chancourtoisa, Newlandsa, Odlinga, Hinrichsa i Meyera miana „okresowych”. Wysuwają oni różne zarzuty pod adresem wspomnianych układów i ich autorów, jak: 1) że nie były one całościowe; 2) że nie jest w nich widoczna idea okresowości; 3) że poszczególni uczeni nie posługiwali się określeniem „okresowy”; 4) że mieszały pojęcie równoważnika z pojęciem ciężaru atomowego; 5) że błędnie klasyfikowali pierwiastki w poszczególne grupy naturalne; 6) że nie przewidywali istnienia lub/i właściwości nieodkrytych pierwiastków; 7) że nie rozwijali swych fragmentarycznych osiągnięć; 8) że tracili czas na uzyskanie aprobaty środowiska chemików w zakresie priorytetu odkrycia układu okresowego; 9) że ignorowali przez kilka lat układ Mendelejewa; 10) że nie wyciągnęli filozoficznych konsekwencji z układu Mendelejewa.

Wszystkie te zarzuty, nawet częściowo słuszne, tylko odsuwają rozstrzygnięcie postawionego pytania. Problem jest jednak doniosły, bowiem Mendelejewowi przypisuje się to, że w 1869 r. skonstruował układ okresowy, mimo wielu błędów dopiero co wyszczególnionych. Co więc decyduje, że układ ten jest kwalifikowany jako okresowy? Można sądzić, że decydują o tym dwa względy. Po pierwsze, pierwsza teza Mendelejewa umieszczona w zakończeniu jego artykułu z 1869 r. Po drugie, retrospektywne czyli *prezentystyczne* spojrzenie na układ Mendelejewa poprzez pryzmat późniejszych układów jawnie okresowych — aż do naszej współczesności. Uważam, że oba te względy są istotne, ale nie uchylają one tezy, że inni przed Mendelejewem skonstruowali również układy okresowe. W tej samej mierze, w jakiej układ Mendelejewa z 1869 r. uznamy za okresowy, również należy za okresowe uznać układy de Chancourtoisa, Newlandsa, Odlinga, Hinrichsa i Meyera.

Następne pytanie, które chciałbym postawić, jest dość delikatne. Czy Mendelejew tylko skonstruował układ okresowy, czy też nadto go odkrył? Komponentem skonstruowanego przeze mnie pojęcia odkrycia naukowego⁴² jest — wyrażając się skrótowo — *samodzielność* postępowania uczonego. Czy więc Mendelejew skonstruował układ okresowy samodzielnie? Żądanie absolutnej samodzielności byłoby wołaniem o realizację fikcji. Żaden uczony nie działa w ideowej pustce, a z konieczności zmuszony jest korzystać z osiągnięć innych uczonych, choćby nawet działali oni w odległych ośrodkach. Samodzielność oznacza tylko tyle, że nie

⁴² Por. przyp. 3.

przywłaszcza się cudzych osiągnięć i nie podaje się ich jako własnych. Otóż nie mam żadnych podstaw, aby twierdzić, że Mendelejew znał w 1869 r. prace pięciu wcześniejszych systematyków: de Chancourtoisa, Newlandsa, Odlinga, Hinrichsa i Meyera. Jak sam twierdził, zresztą wielokrotnie, nie znał prac trzech pierwszych⁴³. Można sądzić, że nie znał też niektórych prac Hinrichsa, gdyż te były wydawane w Stanach Zjednoczonych, a zresztą uczony ten kroczył odmienną drogą aniżeli Mendelejew. Pozostaje więc Meyer — najwybitniejszy konkurent Mendelejewa w sporze o priorytet w odkryciu układu okresowego. Oddajemy tedy głos Mendelejewowi.

W artykule *On the History of the Periodic Law* (1881) Mendelejew pisał: „Ta osoba jest słusznie traktowana jako twórca jakiejś idei naukowej, która dostrzega nie tylko jej filozoficzny, ale i realny aspekt, i która potrafi tak zilustrować kwestię, że każdy może przekonać się o jej prawdziwości. Następnie sama ta idea, podobnie jak materia, staje się niezniszczalna. Możliwe, że Newlands przede mną ogłosił coś podobnego do prawa okresowego, ale nawet tego nie można powiedzieć o J. L. Meyerze. Obecny stan kwestii okresowości pierwiastków nie jest bynajmniej zasługą ani Pana Newlandsa, ani J. L. Meyera”⁴⁴.

Tak więc Mendelejew uchylił się od rozstrzygnięcia problemu czy zaczerpnął on jakieś pomysły z prac Meyera. Wydaje się, że mógł on znać artykuł Meyera z 1864 r. Gdyby nawet tak było, to należy stwierdzić, że układ Mendelejewa z 1869 r. nie przypomina swą „pasjansową” formą układu Meyera z 1864 r., lecz układ Odlinga z tego samego roku.

W świetle powyższych uwag można uznać, że Mendelejew samodzielnie skonstruował swój układ w sposób uzasadniony etc., a więc go odkrył.

Następne pytanie, które chciałbym postawić, jest następujące: czy Mendelejew podał w 1869 r. treść prawa okresowości? Otóż Mendelejew w artykule z 1869 r. raz tylko użył terminu „prawo”, nie użył natomiast terminu „prawo okresowości” lub zbliżonego⁴⁵, przy czym w kontekście wcale nie wskazującym, że chodziło mu właśnie o prawo okresowości. Píše on tylko tyle, powtórzę raz jeszcze, że „wartość ciężaru atomowego określa naturę pierwiastka”. Pod taką tezę mógłby podpisać się już J. Dalton i wszyscy jego następcy w XIX w. Tak ogólnikowa teza nie może być w ogóle potraktowana jako sformułowanie prawa okresowości, stanowi ona zaledwie punkt wyjścia do przyszłego sformułowania. Prawo okresowości Mendelejew sformułował nie w artykule z 1869 r., a dopiero w obszernym studium *Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente* (1871)⁴⁶.

⁴³ Por. D. I. Mendelejew: *Sootnoszenije swoistw s atomnym wiesom elementow oraz tenże: Pieriódiczeskaja zakonnost' chímicheskich elementow*. (W:) *Encyklopediczeskij słowar' Brokgauza i Jefrona*, tom XXIII, póltom 45. S.-Pieterburg 1898, s. 318.

⁴⁴ D. Mendeleeff. *On the History of the Periodic Law*. (W:) „Chemical News” 1881 vol. 43 no. 1103, s. 15.

⁴⁵ Por. przyp. 34.

⁴⁶ D. Mendeleeff: *Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente*. (W:) „Annalen der Chemie und Pharmacie”. Supplementband VIII, Heft 2, 1871, s. 133—229.

Analiza pisarstwa Mendelejewa pozwala na stwierdzenie, że w artykule z 1869 r. — wyrażając się skrótowo — tylko samodzielnie sformułował i częściowo uzasadnił układ okresowy pierwiastków, a więc go odkrył. W latach następnych modyfikował i nadal go uzasadniał w oparciu o dostępną mu wiedzę z zakresu chemii i fizyki.

Przez wiele lat historycy chemii twierdzili bez uzasadnienia, że już w 1869 r. Mendelejew odkrył nie tylko układ okresowy, ale i prawo okresowości. Stanowisko takie było konsekwencją: 1) nieodróżniania układu okresowego pierwiastków od prawa okresowości i 2) mało wnikliwej lektury prac Mendelejewa z lat 1869—1871.

Z braku miejsca nie mogę omawiać dalszych prac Mendelejewa na temat układu okresowego i prawa okresowości. Zainteresowanych tą kwestią odsyłam do stosownych fragmentów mojej książki⁴⁷.

Recenzent: Roman Bugaj

Artykuł wpłynął do redakcji w kwietniu 1987 r.

C. Zamecki

ПЕРВАЯ ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. М. МЕНДЕЛЕЕВА В МЕТОДОЛОГИЧЕСКОМ АСПЕКТЕ

Статья состоит из глав: *Вступительные примечания, Первые научные работы Менделеева, Первая система элементов Менделеева, Место заключения*. Она посвящена анализу и обстоятельствам создания первой менделеевской системы элементов, открытой ученым в 1869 году. Автор описывает идейную почву научной биографии российского химика, на которой выросла его первая попытка классификации элементов. Выполнен методологический и мериторический анализ первой системы Менделеева.

S. Zamecki

THE FIRST PERIODICAL SYSTEM OF ELEMENTS OF D. I. MENDELEEV SEEN FROM ITS METHODOLOGICAL ASPECT

The article consists of the following paragraphs: *Introductory remarks; The first scientific works by Mendeleev; The first system of elements by Mendeleev; Concluding remarks*. The article describes the circumstances in which the first Mendeleev's system of chemical elements was created which took place in 1869. The author presents the ideological background in the scientific biography of the Russian chemist which stimulated his first attempt to classify the elements. We find in the article a methodological and substantial analysis of Mendeleev's first system.

⁴⁷ Por. przyp. 6.

