

Tło historyczne: Rozwój układu okresowego pierwiastków

Wprowadzenie

Istnieje wiele substancji i mogą one reagować ze sobą na wiele sposobów. Już w okresie panowania alchemii, poprzedniczki współczesnej chemii, istniało ugruntowane przekonanie, że substancje mogą być klasyfikowane, jednak nie było to równoznaczne z istnieniem pojęcia pierwiastka we współczesnym rozumieniu tego słowa. Mimo to pojęcie to funkcjonowało jako nazwa czterech elementów: Wody, Ziemi, Powietrza i Ognia. Była to, przejęta przez nowożytną Europę, spuścizna po antycznej filozofii greckiej; ideę czterech pierwiastków zapoczątkował **Empedokles** (494 – 434 p.n.e.), a potem rozwinął ją i upowszechnił w starożytności **Arystoteles** (384 – 322 p.n.e.). Katalog właściwości jakie reprezentowały owe cztery pierwiastki (patrz tabela niżej) był oczywiście zupełnie odmienny od katalogu właściwości pierwiastków współczesnych. Poza tym starożytne pierwiastki rozumiane były bardziej jako pewna zasada, jako zespół charakterystycznych cech aniżeli jako opis konkretnej substancji. Jako przykład posłużyć może Woda, która posiada cechy rzeczywistej wody w stanie ciekłym, kiedy jednak woda zmienia stan skupienia, stając się na przykład lodem, wówczas reprezentuje ona właściwości Ziemi, natomiast gdy przechodzi w stan pary manifestuje właściwości Powietrza (patrz np. Priesner 2011).

Elementarna właściwość	<i>Zimno</i>	<i>Ciepło</i>
<i>Suchość</i>	Ziemia	Ogień
<i>Wilgotność</i>	Woda	Powietrze

Dysponujemy już pojęciem pierwiastka, jednak rozumianym odmiennie niż obecnie. Spotkaliśmy się też z ideą klasyfikacji substancji, która dała początek nazewnictwu chemicznemu a której ukoronowaniem stał się układ okresowy pierwiastków. Mimo, iż alchemicy dokonywali klasyfikacji substancji to nie doprowadziło ich to do odkrycia substancji prostej. Przeszkodą na tej drodze była idea transmutacji innych substancji (w tym głównie metali) w złoto, która zdominowała badania alchemików przez całe wieki. Niepowodzenia alchemików w otrzymywaniu złota doprowadziły ostatecznie do porzucenia idei transmutacji i do upadku alchemii. Alchemia pozostawiła w spadku rodzącej się chemii swój warsztat i procedury.

Upadek idei transmutacji stworzył warunki do narodzin pojęcia substancji elementarnej – substancji nie dającej się rozdzielić na substancje prostsze jakimikolwiek metodami i stanowiącej składnik substancji złożonych. Prawdopodobnie pierwszym, który w nowożytności wprowadził tę ideę był **Robert Boyle** (1627 – 1691). W swoim dziele zatytułowanym *Chemiczne sceptycyzmy* postawił wyraźną granicę między alchemią i chemią oraz podał definicję pierwiastka chemicznego, która nosiła już znamiona dzisiejszego rozumienia tego słowa. Definicję tę wyraził w sposób następujący „... jako pierwiastki rozumiem pewne proste i pierwotne, pozbawione domieszek ciała. Nie są one złożone z żadnych innych ciał ani jedne z drugich. Są one składnikami wszystkich tzw. doskonale zmieszanych ciał, te zaś z

kolei mogą zostać ponownie rozłożone na pierwiastki składowe.” (Boyle 1661, 187)¹

Podczas gdy samo pojęcie pierwiastka chemicznego stawało się wygodnym narzędziem chemicznego myślenia, to nadal nie było jasnym co stanowi pierwiastek a co substancję złożoną. Ilustracją niech będą dwa przykłady: powietrze było uznawane za pierwiastek aż do XVIII wieku, kiedy to na podstawie szeregu badań okazało się, że jest ono mieszaniną kilku różnych gazów. Istnienie flogistonu (hipotetycznego fluidu zawartego w materiałach palnych i odpowiedzialnego za ich spalanie – przyp. tłum.) było akceptowane przez większość filozofów przyrody, aż do końca XVIII wieku, kiedy to **Antoine Lavoisier** (1743 – 1794) ogłosił wyniki swoich badań nad spalaniem i rdzewieniem wykazując, że odpowiedzialnym za te procesy jest

¹ Patrz także: <http://www.chemheritage.org/discover/online-resources/chemistry-in-history/themes/early-chemistry-and-gases/boyle.aspx>, ostatnie wejście: 06.03. 2012 r.

tlen – składnik powietrza. Lavoisier’owi zawdzięczamy też ustanowienie nazewnictwa chemicznego oraz sporządzenie pierwszego wykazu pierwiastków. W wykazie tym nie figurował już flogiston. Lavoisier usuwając z chemii jeden fluid, wprowadził jednak do niej dwa inne: fluid ciepła (*cieplik*) i fluid światła. Istnienie tych fluidów było uznawane w naukach przyrodniczych jeszcze w XIX wieku, kiedy to pojęcie energii zaczęło zyskiwać na znaczeniu.

TABLE OF SIMPLE SUBSTANCES.

Simple substances belonging to all the kingdoms of nature, which may be considered as the elements of bodies.

New Names.	Correspondent old Names.
Light	Light.
Caloric	Heat.
	Principle or element of heat.
	Fire. Igneous fluid.
	Matter of fire and of heat.
Oxygen	Dephlogisticated air.
	Empyreal air.
	Vital air, or Base of vital air.
Azote	Phlogisticated air or gas.
	Mephitic, or its base.
Hydrogen	Inflammable air or gas,
	or the base of inflammable air.

Oxydable and Acidifiable simple Substances not Metallic.

New Names.	Correspondent old names.
Sulphur	The same names.
Phosphorus	
Charcoal	
Muriatic radical	Still unknown.
Fluoric radical	
Boracic radical	

Oxydable and Acidifiable simple Metallic Bodies.

New Names.	Correspondent Old Names.
Antimony	Antimony.
Arsenic	Arsenic.
Bismuth	Bismuth.
Cobalt	Cobalt.
Copper	Copper.
Gold	Gold.
Iron	Iron.
Lead	Lead.
Manganese	Manganese.
Mercury	Mercury.
Molybdena	Molybdena.
Nickel	Nickel.
Platina	Platina.
Silver	Silver.
Tin	Tin.
Tungstein	Tungstein.
Zinc	Zinc.

Salifiable simple Earthy Substances;

New Names.	Correspondent old Names.
Lime	Chalk, calcareous earth.
	Quicklime.
Magneſia	Magneſia, base of Epsom ſalt
	Calcined or caustic magneſia
Barytes	Barytes, or heavy earth.
Argill	Clay, earth of alum.
Silex	Siliceous or vitrifiable earth.

<http://www3.ul.ie/~childsp/CinA/Issue43/cianct6.jpg>

Prezentowana tablica pochodzi z angielskiego tłumaczenia dzieła Lavoisier’a *Traité Élémentaire*

de la Chimie z 1789 roku. Przedstawia ona podział substancji, uznanych przez Lavoisier’a jako substancje proste, na: metale, niemetale, proste substancje ziemskie i na substancje proste wszechobecne w przyrodzie. Podział ten uwzględniał właściwości substancji: materiały podobnie zachowujące się w określonych reakcjach chemicznych zostały zaliczone do tej samej grupy. Większość wymienionych przez Lavoisier’a substancji prostych to znane nam dzisiaj pierwiastki z grupy metali, niemetali i gazów. Inną zasługą Lavoisier’a, mającą pośredni wpływ na ustanowienie układu okresowego pierwiastków było sformułowanie prawa zachowania masy, głoszące, że suma mas reagentów biorących udział w reakcji chemicznej jest równa sumie mas produktów reakcji.

Kolejnym uczonym, który wniósł swój wkład w dziedzinie klasyfikacji pierwiastków chemicznych był **Johann Wolfgang Döbereiner** (1780-1849). Będąc z wykształcenia farmaceutą pracował na stanowisku profesora chemii na Uniwersytecie w Jenie. Na podstawie prowadzonych przez siebie eksperymentów doszedł do spostrzeżenia, że wśród pierwiastków można wyodrębnić szereg grup złożonych z trzech pierwiastków o bardzo podobnym zachowaniu w reakcjach chemicznych. W jednej z takich grup, złożonej z wapnia, strontu i baru, odkrył też, że masa atomowa strontu jest średnią arytmetyczną mas wapnia i baru. Döbereiner nazwał te trójki pierwiastków *triadami*. W artykule poświęconym temu odkryciu, opublikowanym w *Annalen der Physik*, Döbereiner na potwierdzenie prawdziwości swego odkrycia przytoczył wyniki Berzeliusa, który zauważył podobne relacje pomiędzy masami atomowymi w triadzie złożonej z chloru, bromu i jodu. W końcu Döbereiner wykazał istnienie 10 triad wśród 53 znanych wtedy pierwiastków chemicznych. W latach następnych próbowano rozwinąć klasyfikację Döbereiner’a poprzez poszerzenie triad do czterech elementów, jednak w ostateczności system ten nie przyjął się.

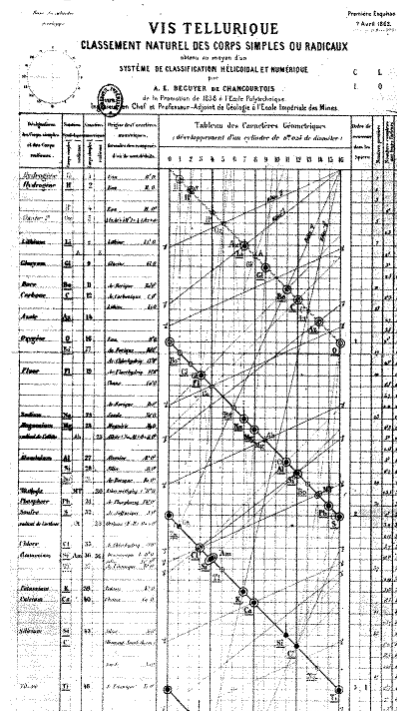
Z kolejnych prób klasyfikacji pierwiastków wymienić należy prace **Jeana Baptiste André Dumas’a** (1800 – 1884) i **Maxa von Pettenkofer’a** (1818 – 1901), w których myślą przewodnią było poszukiwanie odpowiedniej formuły

matematycznej na masy atomowe pierwiastków o zbliżonych właściwościach chemicznych. Inne proponowane w tym czasie rozwiązanie polegało na wykorzystaniu stechiometrycznych stosunków w związkach pierwiastków z wodorem, takich na przykład jak: CH₄, NH₃, OH₂ i FH za wskazówkę dla określonego systemu grupowania pierwiastków.

Oryginalną metodę klasyfikacji pierwiastków przedstawił francuski chemik **Alexandre-Emile Béguyer de Chancourtois** (1820 – 1886). Ułożył on pierwiastki wzdłuż linii spiralnej (śrubowej), zgodnie ze wzrastającą masą atomową – strukturę tą nazwał „vis tellurique”. Jeden obrót spirali obejmował 16 jednostek i tyle samo wynosił skok spirali. Béguyer de Chancourtois zauważył, że pierwiastki leżące wzdłuż linii zgodnej z osią spirali, są pierwiastkami o podobnych właściwościach chemicznych.

W roku 1864 angielski chemik **John Alexander Reina Newlands** (1837 – 1898) podjął się nowej próby klasyfikacji wciąż rosnącej liczby pierwiastków. Newlands zauważył, że: „Jeżeli pierwiastki są ułożone według ich ekwiwalentów (tzn. względem mas atomowych – według dzisiejszej terminologii) to po dokonaniu kilku przesunięć w tym szeregu można zauważyć, że pierwiastki przynależne do tej samej grupy (grupy pierwiastków o podobnych właściwościach chemicznych – przyp. tłum.) pojawiają się na tej samej poziomej linii. Numery porządkowe tych pierwiastków różnią się o siedem lub o wielokrotność siedmiu. Relacje między elementami w danej grupie przypominają relacje pomiędzy dźwiękami przynależnymi do różnych oktaw. Tak więc w grupie azotowców fosfor występuje na siódmym miejscu po azocie, arsen jest na czternastym miejscu po fosforze, zaś antymon jest też na czternastym miejscu po arsenie. Ten osobliwy związek proponuję nazwać *Prawem Oktaw*”². Jak widać Newlands skojarzył pozycje kolejnych pierwiastków w tablicy z położeniem dźwięków w oktawach. Szukanie podobieństw pomiędzy określonym systemem porządkowania

w nauce a skalą muzyczną nie było w dziejach nauki niczym wyjątkowym, jakby się to obecnie mogło wydawać. Dla przykładu Kepler posłużył się analogią muzyczną wyjaśniając Harmonię Świata - model słonecznego układu planetarnego. Newlands zdawał sobie sprawę z tego, że muszą istnieć jakieś ukryte reguły systematyki pierwiastków, inne od podobieństwa właściwości chemicznych, jednak nie był w stanie ich podać. Mimo, że uporządkował pierwiastki według ich masy to przekonał się, że niektóre z nich zajmują „złą” pozycję z tego względu, że ich właściwości chemiczne nie były podobne do właściwości ich odpowiedników w innych oktawach. W konsekwencji dokonał pewnych przesunięć w położeniach niektórych pierwiastków, rezygnując w ten sposób z masy atomowej jako jedynego parametru porządkującego. Mimo, iż w tamtym czasie problem systematyki pierwiastków zajmował umysł wielu znamienitych chemików, rozwiązanie Newlands’a nie zyskało powszechnej akceptacji³.



[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/0/05/Vis_tellurique de Chancourtois.gif](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/0/05/Vis_tellurique_de_Chancourtois.gif)

² http://www.rsc.org/Education/Teachers/Resources/periodic_table/pre16/develop/newlands.htm, ostatnie wejście 22.03.2012 r. Zauważyliśmy, że gazy szlachetne nie były jeszcze wtedy znane.

³ Należy wiedzieć, że większość chemików porządkowała pierwiastki według alfabetu mieszając dla przykładu metale z niemetalami. Decydującym krokiem w kierunku właściwego rozwiązania było zrozumienie, że zasada porządkowania powinna uwzględniać zarówno masę atomową pierwiastka jak i jego właściwości chemiczne.

Pod koniec lat 1860 dwaj badacze podali niezależnie od siebie nowe i podobne propozycje dotyczące uporządkowania pierwiastków: **Lothar Meyer** (1830 – 1895) i **Dymitr Mendelejew** (1834 – 1907). Meyer jako pierwszy opublikował swoje rozwiązanie w grudniu 1869 roku w *Annalen für Chemie und Pharmazie*, zaś praca Mendelejewa ukazała się w tym samym czasopiśmie w roku 1871 bez powołania się na pracę Meyera. Ponieważ pierwsza publikacja Mendelejewa na ten sam temat ukazała się w czasopiśmie rosyjskim już w marcu 1869 roku, Mendelejewowi przyznano prawo pierwszeństwa w tej sprawie.

№	Gruppen I. R ⁰	Gruppen II. R ⁰	Gruppen III. R ⁰	Gruppen IV. R ⁰	Gruppen V. R ⁰	Gruppen VI. R ⁰	Gruppen VII. R ⁰	Gruppen VIII. R ⁰
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,8	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=58, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	So=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ba=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Tl=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	Di=138	Ce=140	—	—	—	
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	Er=178	La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/55/Mendelejvs_periodiska_system_1871.png

System Mendelejewa oparty był na kilku regułach, będących efektem jego wnikliwych obserwacji i analiz dotyczących własności pierwiastków. Mendelejew stwierdził przede wszystkim występowanie pewnej cykliczności (okresowości) we własnościach chemicznych pierwiastków. Prawidłowość ta polegała na tym, że pierwiastki ułożone według wzrastających mas atomowych tworzyły szeregi, wewnątrz których występowały duże różnicowania własności chemicznych pierwiastków, natomiast pomiędzy szeregami występowały pewne podobieństwa – pierwiastki zajmujące w nich te same pozycje miały bardzo zbliżone własności chemiczne. Opracowane przez Mendelejewa kryteria klasyfikacji były na tyle spójne, że w sporządzonej przez siebie tablicy musiał pozostawić szereg pustych miejsc, odpowiadających nie znanym jeszcze wtedy pierwiastkom. Łącznie tych miejsc było osiem. Mendelejew przypisał im określone nazwy, masy i własności pierwiastków „oczekujących” na odkrycie. Trzy spośród nich, mianowicie eka-glin, eka-bor i eka-krzem, zostały odkryte za życia Mendelejewa i nadano im odpowiednio nazwy: gal, skand i german; okazało

się, że przewidywania dotyczące ich mas atomowych i własności chemicznych potwierdziły się. To zadecydowało ostatecznie o sukcesie rozwiązania Mendelejewa. Z biegiem lat Tablica Pierwiastków Mendelejewa ulegała pewnym modyfikacjom i uzupełnieniom. (cf. Häusler 1990). Było to rezultatem poznawania wewnętrznej budowy atomów oraz odkryć nowych pierwiastków, w tym przede wszystkim pierwiastków z grupy gazów szlachetnych. W XX wieku okazało się, że zasady klasyfikacji pierwiastków mają swoje uzasadnienie w powłokowej budowie chmury elektronowej atomu, a periodyczność własności chemicznych pierwiastków jest wynikiem rozbudowywania się kolejnych, zewnętrznych, powłok elektronowych atomu w miarę wzrostu liczby (i masy) atomowej pierwiastka.

To, że lata 60-te XIX wieku zaowocowały tyloma propozycjami klasyfikacji pierwiastków, w tym przede wszystkim – Meyera i Mendelejewa, należy upatrywać w odkryciu szeregu nowych pierwiastków dokonanych wtedy dzięki spektroskopii widmowej – nowej metodzie badawczej opracowanej przez **Roberta Bunsena** (1811 – 1899) i **Gustawa Kirchhoffa** (1824 – 1887). Dostatecznie duża liczba poznanych pierwiastków pozwoliła zauważyć istnienie wśród nich określonych prawidłowości, co wcześniej nie było możliwe, ze względu na występowanie zbyt wielu luk.

Wkład w udoskonalenie Tablicy Pierwiastków wniósł **Henry Moseley** (1887 – 1915), młody fizyk, który zginął na froncie I wojny światowej. W 1913 roku odkrył on ścisłą współzależność pomiędzy tzw. liczbą atomową (liczba atomowa była początkowo liczbą numerującą atomy w tablicy pierwiastków, później okazało się, że ma ona także sens fizyczny jako liczba protonów zawartych w jądrze atomowym pierwiastka – przyp. tłum.) a długością fali charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego wysyłanego przez atomy danego pierwiastka. Sporządziwszy wykres ilustrujący tę zależność stwierdził występowanie na nim trzech nieregularności (Moseley 1913, 713), które, podobnie jak Mendelejew, potraktował jako wskazówkę na istnienie trzech nowych pierwiastków. Odkryto je

dopiero wiele lat po jego śmierci – były to niezwykle rzadkie pierwiastki: technet, promet i ren. Swoimi badaniami Moseley wskazał na liczbę atomową jako najbardziej odpowiedni wskaźnik porządkujący atomy.

Tablica pierwiastków Mendelejewa odnosząca swoje pierwsze sukcesy zaczęła też dostarczać nowych problemów wymagających ich rozwiązania. Okazało się, że masa atomowa, będąca początkowo jedynym wskaźnikiem porządkowania pierwiastków, nie zawsze jest wielkością monotonicznie narastającą, ponieważ w kilku miejscach tablicy masa pierwiastka następnego jest mniejsza od masy pierwiastka poprzedzającego. Ponadto masy atomowe pierwiastków nie są z reguły całkowitą wielokrotnością masy atomu wodoru. Wyjaśnienie tego problemu zawdzięczamy pracom **Fryderyka Soddy’ego** (1877 – 1956) i **Francisa Aston’a** (1877 – 1945). Soddy wykazał, że szereg radioaktywnych substancji złożonych jest z izotopów, to jest z atomów o tych samych właściwościach chemicznych ale o nieco różniących się masach. Aston rozwinął szczegółowe badania mas atomowych pierwiastków nie radioaktywnych dzięki zbudowanemu przez siebie spektrografowi masowemu. Wykazał on, że większość pierwiastków jest mieszaniną izotopów, których masy atomowe niewiele różnią się od siebie i są w przybliżeniu całkowitą wielokrotnością masy atomu wodoru. Masę atomową każdego z pierwiastków należy traktować jako średnią ważoną mas izotopów składowych.

Podsumowując, poznaliśmy różnorodne koncepcje i ich uwarunkowania na przestrzeni wieków, prowadzące do ukształtowania się dzisiejszego rozumienia Tablicy Układu Okresowego Pierwiastków. Początkowo różnorodne eksperymenty jakim poddawano substancje zrodziły potrzebę ich klasyfikacji. W XVIII wieku pojawienie się nowej, ilościowej metody analizy reakcji chemicznych doprowadziło do wyodrębnienia się pojęcia pierwiastka – podstawowego pojęcia nowożytnej chemii – i do poszukiwań substancji spełniających to kryterium. Równolegle podejmowane były różnorodne próby usystematyzowania odkrywanych pierwiastków. Czynnikiem porządkującym była najczęściej masa

atomowa pierwiastków, niekiedy pierwiastki grupowano też na podstawie ich własności chemicznych. Zaproponowany przez Mendelejewa system klasyfikacji pierwiastków uwzględnił w jednakowym stopniu zarówno masę atomową jak i własności chemiczne pierwiastków. O sukcesie rozwiązania Mendelejewa przesądziły możliwości prognozowania własności pierwiastków jeszcze nie odkrytych. Aż do początku XX wieku Tablica Pierwiastków Mendelejewa była systemem zbudowanym na przesłankach empirycznych. Dopiero odkrycia w dziedzinie fizyki atomowej i jądrowej w pierwszej połowie XX wieku dostarczyły mocnych teoretycznych argumentów na rzecz jej słuszności.

Literatura:

- Beyer, L. (2000). *Abbildungsformen des Periodensystems der Elemente*. *Naturwissenschaft im Unterricht* 11, 125-131.
- Boyle, R. (1661). *The sceptical chymist*. London, J.M. Dent & Sons. (Reprint Mineola, Dover 2003)
- Cahn, R.M. (2002). *Historische und philosophische Aspekte des Periodensystems der chemischen Elemente*. Karlsruhe: HYLE.
- Döbereiner, J.W. (1829). „Versuch einer Gruppierung der elementaren Stoffe nach ihrer Analogie“. *Annalen der Physik* 91, 301-307.
- Frercks, J. (2006). "Die Lehre an der Universität Jena als Beitrag zur deutschen Debatte um Lavoisiers Chemie." *Gesnerus* 63(3-4): 209-239
- Häusler, K. (1990). „Entdeckungsgeschichte des Periodensystems“. *Naturwissenschaft im Unterricht* 1(5), 178-183.
- Kauffman, G.B. (1999). "From Triads to Catalysis: Johann Wolfgang Döbereiner (1780–1849) on the 150th Anniversary of His Death". *Chem. Educator* 4: 186–197
- Malley, M. C. (2011). *Radioactivity : a history of a mysterious science*. New York, Oxford University Press.
- Meinel, C. (1987). "Zur Sozialgeschichte des chemischen Hochschulfaches im 18. Jahrhundert." *Berichte zur Wissenschaftsgeschichte* 10, 147–168
- Moseley, H. G. J. (1913): *The High-Frequency Spectra of the Elements*. *Phil Mag.* 27, 703-713.
- Priesner, C. (2011). *Geschichte der Alchemie*. München, Beck.
- Scerri, E. R. (2007). *The periodic table : its story and its significance*. Oxford; New York, Oxford University Press.

Tło historyczne: Rozwój układu okresowego pierwiastków zostało napisane przez prof. Peter Heeringa, przy wsparciu Komisji Europejskiej (projekt nr 518094-LLP-1-2011-1-GR-COMENIUS-CMP) i Uniwersytetu we Flensburgu, Niemcy. Publikacja odzwierciedla jedynie poglądy autorów i Komisja Europejska nie może być odpowiedzialna za jakiegokolwiek wykorzystanie oparte na informacjach w niej zawartych.