

Lente Gábor

Hogyan jósolt Mengyelejev?

Egy versenyfeladat tudománytörténeti háttere

2019 az Elemek Periódusos Rendszerének Nemzetközi Éve lett annak a tiszteletére, hogy Dmitrij Ivanovics Mengyelejev (1834-1907) orosz kémikus 150 évvel ezelőtt, 1869-ben publikálta először saját eredményeit a kémiai elemek rendszerezéséről. Ezért az idén számos cikkben, illetve előadásban méltatták már mind a nemzetközi, mind a magyar [1-5] tudományos fórumokon a felfedezés jelentőségét. Az Irinyi János Országos Középiskolai Kémiaverseny döntője 2019. április 5. és 7. között volt a Debreceni Egyetemen. Ezen a periódusos rendszer megalkotásáról és Mengyelejev ehhez való hozzájárulásáról egy számolási feladat is megemlékezett. Ez az írás magát a feladatot, annak megoldását, valamint a feladatban szereplő információk tudománytörténeti hátterét ismerteti.

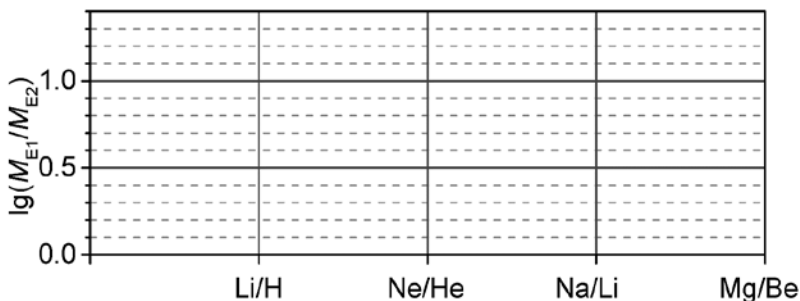
A feladat teljes szövege

Mengyelejev utolsó jelentős hozzájárulását a periódusos rendszer kifejlesztéséhez 1904-ben tette. Az ezt megelőző évtizedben felfedezték a nemesgázokat, s ezeket beillesztette a rendszerbe. A Mengyelejev által 1904-ben publikált periódusos rendszer bal felső része látható a mellékelt ábrán. Az orosz tudós a nemesgázok oszlopában két, addig fel nem fedezett, a hidrogénnél könnyebb elemet is elhelyezett, ezeket *x*-szel és *y*-nal jelölte. Természetesen ilyen elemek nem léteznek, de ez akkoriban még egyáltalán nem volt világos, hiszen az atomok szerkezete még mindig ismeretlen volt. Mengyelejev mindkét elem moláris tömegére is adott becslést.

Az *y*-ra vonatkozó becsléshez az első néhány elem moláris tömegével elosztotta az alatta

sor	0. csoport	1. csoport	2. csoport
0	x		
1	y	H	
2	He	Li	Be
3	Ne	Na	Mg
4	Ar	K	Ca
5		Cu	Zn
6	Kr	Rb	Sr
7		Ag	Cd
8	Xe	Cs	Ba

lévő elem moláris tömegét, így kapta az $M_{\text{Li}}/M_{\text{H}}$, $M_{\text{Ne}}/M_{\text{He}}$ stb. hányadosokat. Amikor ezen hányadosok értékének tízes alapú logaritmusát ábrázolta az alábbi ábra szerint, akkor azt tapasztalta, hogy az első négy pont jó közelítéssel egy egyenesre esik. Egészítsd ki az alábbi grafikont, és határozd meg, vajon milyen becslést adott Mengyelejev y moláris tömegére!



Az x elem moláris tömegét már nem így becsülte meg, mivel az alatta lévő y moláris tömege is csak becslés volt. Az 1904-es periódusos rendszerben látható, hogy Mengyelejev felírásmódjában az x alatt két sorral a He, az alatt két sorral az Ar, az alatt két sorral a Kr, az alatt két sorral pedig a Xe szerepelt. Így ezekre az elemekre alapozva becsülte meg x moláris tömegét egy érdekes táblázat segítségével: a táblázatban a felső sorba a moláris tömegek hányadosait kell írni, majd a további 2. és 3. sorokba minden egyes mezőben a vele fentről érintkező két mező különbségét kell beírni. Mennyinek becsülte ez alapján x moláris tömegét Mengyelejev?

M_{He}/M_x	=	$M_{\text{Ar}}/M_{\text{He}}$ =	$M_{\text{Kr}}/M_{\text{Ar}}$ =	$M_{\text{Xe}}/M_{\text{Kr}}$ =
		0		

Mengyelejev korai jóslatairól

Mielőtt a feladatban szereplő, elsőre talán nagyon is furcsának tűnő jóslatokról esne szó, elevenítsük fel az orosz tudós korai, nagyrészt sikeres jóslatait. Mengyelejev a periódusos rendszert és a periódusos törvényt 1869-ben egy orosz és két német nyelvű cikkben is publikálta [6-8]. Már az itt közölt periódusos rendszerekben is hagyott üres helyeket az addig fel nem fedezett elemek számára, néhány esetben ezekhez feltételezett atomtömeget is írt. Ezeket a jóslatokat 1871-ben fejtette ki részletesebben egy orosz [9] és egy német [10] nyelvű cikkben; az utóbbi szinte változatlan formában franciául is megjelent 1879-ben [11]. Ezekben a munkákban elsősorban az *ekabór*, *ekaalumínium*, *ekaszilícium* elemhármásra koncentrált. Ezek a nevek mindig a periódusos rendszerben az üres hely fölötti elem nevét tartalmazzák, tehát az ekaalumínium az alumínium alatti, 1869-ben még ismeretlen elemet jelentette. Ezen három elem sajátsága az volt, hogy a szomszédjaik szinte kivétel nélkül mind ismertek voltak már, illetve Mengyelejev előtt már más tudósok is gondoltak arra, hogy ezek valószínűleg léteznek, csak még nem ismerik őket. Az orosz tudós azonban ennél sokkal messzebb ment: a három elem számos tulajdonságát (atomtömegét, sűrűségét, oxidjaik és kloridjaik képletét, sűrűséget és néha olvadáspontját, az oxidok kémiai sajátságait) is megjósolta. Az elemeket húsz éven belül valóban fel is fedezték: a *szkandium*, *gallium* és *germánium* nevet kaptak és kísérletileg meghatározott sajátságaik meglepően jó egyezést mutattak Mengyelejev jóslataival. A már említett cikkekben Mengyelejev nem írta le pontosan, hogyan is jósolta meg a számszerű tulajdonságokat, mint például az atomtömeget és a sűrűséget, de megemlítette, hogy milyen kiindulási adatok alapján dolgozott. Sajnos mind a mai napig nem világos, hogy milyen módszert is használt. A közelmúltban egyértelműen sikerült bizonyítani, hogy *nem* egyszerű átlagolásról volt szó [12].

Már ezekben a cikkekben is fellelhető néhány sokkal kevésbé kidolgozott elemjóslat, ahol csak egy-egy elem létezését, illetve legfeljebb az általa valószínűnek tartott atomtömeget írta le Mengyelejev. 1869-71-ben a lantanida elemek közül még csak néhányat ismertek, s ezeknek a periódusos rendszerbeli elhelyezése elég komoly

problémákat okozott. Nagyrészt ennek köszönhető, hogy Mengyelejev kevésbé kidolgozott jóslatainak többsége már olyan szempontból is hibás, hogy később nem is találtak hozzá illő elemet. Erről a Középiskolai Kémiai Lapokban is jelent már meg egy írás tíz évvel ezelőtt [13].

Az *éter* kémiája: newtonium és korónium

A 19. század utolsó évtizedében fedezték fel a nemesgázokat. Ezzel a periódusos rendszerbe egy új oszlopot is be kellett illeszteni, ami természetesen nem ment viták nélkül. Mengyelejev az új tudományos fejleményeket folyamatosan figyelemmel kísérte és véleményt is mondott róluk, illetve a vitákban aktívan részt vett.

A nemesgázokról akkoriban úgy tűnt, hogy semmilyen kémiai reakcióban nem vesznek részt, ezért a kimutatásuk sem volt könnyű feladat. Erre a tényre azonban igen érdekes gondolatmenetet lehetett felépíteni. A fizikusok között akkor elterjedt nézet volt, hogy az elektromágneses kölcsönhatást egy valós anyag közvetíti, amit elterjedt szóval *éter*nek neveztek (ennek semmi köze a szerves kémiából jól ismert vegyületcsoporthoz). Mivel az *éter* sem mutatható ki anyagként könnyen, csakis az általa közvetített kölcsönhatáson keresztül, így Mengyelejev nagyon is érthetően azt feltételezte, hogy az *éter* nemesgáz lehet, és semmivel nem lép kémiai reakcióba. Mivel a héliumot nehezebb a Földön megtalálni, mint az argont, azért azt is gondolta, hogy a periódusos rendszerben az *éter*nek a hélium fölött kell lennie. Itt nem árt emlékezni arra sem, hogy Mengyelejev a periódusos rendszerben az atomtömegek sorrendjébe állította az elemeket: a rendszám létezéséről nem tudhatott, mert azt csak 1913-ban fedezték fel, így igazából semmiféle bizonyíték nem volt arra, hogy a hidrogénnek kell a legkisebb atomtömegű elemnek lennie.

Így Mengyelejev 1902-ben oroszul [14] megjelentetett egy cikket, amely az *éter* kémiai anyagként való azonosítását célozta. Egy évvel később ezt a munkát németül [15], majd még egy évvel később angolul is kiadták [16]. Azt a periódusos rendszert, amelynek bal oldali oszlopai a feladatban is szerepelnek, ebben a munkában mutatta be. Ő a nemesgázokat még a periódusos rendszer bal szélére írta, és 0. oszlopként kezelte. A második periódus nyolc eleme így a héliummal indult és a fluorral végződött. Az első periódus két elemet tartalmazott: a hidrogént és az γ nemesgázt. Végül, ha van nulladik oszlop, akkor

nulladik periódusnak is kell lennie, amely természetszerűleg csak egyetlen elemet tartalmazhat, ezt jelölte x -szel. Az x elemre a szintén az *éter* által közvetített gravitációs kölcsönhatás felfedezője után *newtonium*, az y -ra a napkorona miatt *korónium* néven hivatkozott. A két elem atomtömegét természetesen nem lehetett semmilyen átlagolással megbecsülni, de azért Mengyelejev megpróbálkozott ezzel. Az y elemről a következőt írta:

„Mivel a klór atomtömege 35,45 és a fluoré 19,0, ezek aránya $Cl:F = 35,4 : 19,0 = 1,86$; így a további elempárokra:

Csoport VII $Cl:F = 1,86$

VI $S:O = 2,00$

V $P:N = 2,21$

IV $Si:C = 2,37$

III $Al:B = 2,45$

II $Mg:Be = 2,67$

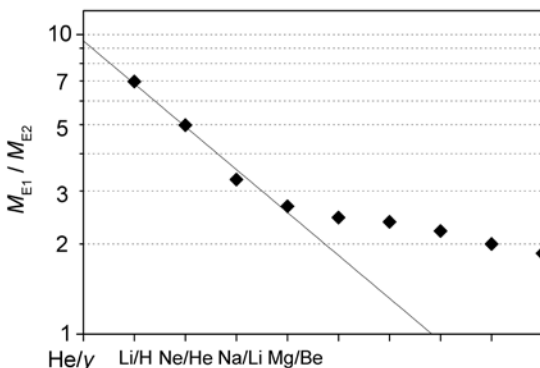
I $Na:Li = 3,28$

0 $Ne:He = 4,98$

Ezek az adatok bizonyítják, hogy a sorozat határozottan és fokozatosan növekvő értékeket ad, ahogy a nagyobb sorszámú csoportoktól a kisebb sorszámúak felé haladunk. Ezenkívül az is látható, hogy a változás a leggyorsabb az első és a nulladik csoport között. Ebből következően a $He:y$ atomtömegarány jelentősen nagyobb lesz, mint a $Li:H$ arány, amelynek értéke 6,97, így a $He:y$ arány értéke legalább 10, s valószínűleg még ennél is nagyobb. Így az y elem atomtömege nem lehet nagyobb, mint $4,0/10 = 0,4$; minden valószínűség szerint ennél valószínűleg kisebb.”

Ebből a szövegből is látszik Mengyelejev stílusának az a már korábban is említett sajátága, hogy a jóslott számszerű értékek esetében csak a kiindulási adatokat adja meg, de magát a módszert nem. Az említett irinyis feladat szerzőjének éppen a feladat kidolgozása közben sikerült olyan gondolatmenetet találnia, amely megmagyarázza a jóslatot [17]. Az orosz tudós az atomtömegarányok arányáról ír a szövegben: viszonylag könnyű észrevenni, hogy a 6,97, 4,98, 3,28 és 2,67 számok nagyjából egy geometriai sorozatot alkotnak 0,72 körüli hányadossal. Ezt grafikusan viszonylag látványossá lehet tenni úgy, ha az egymás alatt lévő elemek atomtömegarányainak a logaritmusát ábrázoljuk a

függőleges tengelyen, miközben a vízszintes tengelyen a Li/H arányhoz az 1, a Ne/He-hoz a 2, a Na/Li-hoz a 3 stb. számokat rendeljük:



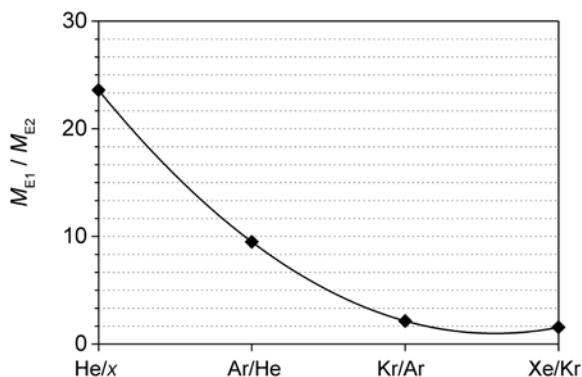
Látható, hogy az első négy pont elég jó közelítéssel egy egyenesre esik. Ennek az egyenesnek a tengelymetszete nagyon közel van 10-hez, így a jóslat nagy valószínűséggel így születhetett. A geometriai sorozat gondolatához visszatérve: ebben a 6,97-et megelőző tagnak $6,97/0,72 = 9,68$ -nak kell lennie. Mengyelejev számos írásában van bizonyíték arra, hogy a jóslott számokat a legközelebbi egészre kerekítette, így aztán logikus volt ebben az esetben 10-et leírnia.

Az x elem atomtömegére megadott jóslatot a következő magyarázat kíséri:

„Noha az y elem atomtömegét a héliumé alapján közelítőleg meg lehetett adni, mindezt nem lehet az x elemre is kiterjeszteni, mert ez már az atomtömegek nullapontjának közelében van. Emellett a hélium analógjai nem jelenthetnek kiindulási alapot, mert a számszerű értékük igen bizonytalan. Azonban ha megfigyeljük a $Xe:Kr = 1,56:1$, $Kr:Ar = 2,15:1$, és $Ar:He = 9,5:1$ atomtömegarányokat, akkor $He:x = 23,6:1$ adódik, s így $He = 4,0$ miatt $x = 0,17$. Ezt az értéket a lehetőségek maximumának kell tekinteni, a tényleges atomtömeg valószínűleg jóval kisebb.”

Ebből világos, hogy a He és x elem atomtömegek arányaira megadott 23,6-es jóslat mindössze három másik számon (1,56; 2,15 és 9,5) alapul. Manapság a legtöbb számítógépes sorozatelemző azonnal megtalálja,

hogy ez a négy szám éppen egy parabolán található. Ennek grafikus képe így néz ki:



Itt fontos kiemelni, hogy Mengyelejev *éterrel* kapcsolatos cikkének leginkább az angol változatát [16] olvassák ma, az itt közölt fordítás is ez alapján készült. Egy igen szerencsés véletlen miatt derült ki, hogy a cikk orosz [14] és német [15] nyelvű változatának ebben a részében az is szerepel, hogy a szerző parabolát használt a számoláshoz, vagyis semmi kétség nem lehet afelől, hogy Mengyelejev valóban a fent látható ábra logikája alapján kapta a jóslatot.

Azonban az ábrában van egy szemet szűrő furcsaság: az extrapoláláshoz használt parabolának még a vizsgált tartományon belül minimuma van a Kr/Ar és a Xe/Kr pontok között. Magát a parabolát a jósláshoz erre a két pontra és az Ar/He-ra kellett (volna) illeszteni. Ez két problémát is rejteget:

1. Mengyelejevnek aligha volt eszköze arra, hogy grafikusan parabolát illesszen.
2. Az adatok monoton módon változnak a teljes tartományban, de a jósláshoz használt parabola nem! Ezt valószínűleg kevés akkori (vagy mai) tudós tartaná elfogadható módszernek.

E két okból nagyon valószínűnek tűnik, hogy Mengyelejev nem grafikus módszerrel végezte a parabolailllesztést. Ezt pusztán különbségek számolásával is meg lehet valósítani egy olyan táblázat segítségével, amelyet a feladat is tartalmaz. Ennek a táblázatnak a helyes kitöltése a következőképpen néz ki:

$\frac{M_{\text{He}}}{M_{\text{X}}} = 23.6$ ⑥	$\frac{M_{\text{Ar}}}{M_{\text{He}}} = 9.5$ ①	$\frac{M_{\text{Kr}}}{M_{\text{Ar}}} = 2.15$ ①	$\frac{M_{\text{Xe}}}{M_{\text{Kr}}} = 1.56$ ①
14.11 ⑤	7.35 ②	0.59 ②	
6.76 ④	6.76 ③		
0			

A piros számok azt mutatják, hogy az adott mezőbe hányadik lépésben logikus az adott értéket beírni. Az azonos számokkal jelölt mezők esetében a sorrend felcserélhető. Ez a táblázatos eljárás még fejszámolással is megvalósítható, s benne az a tény is rejtve marad, hogy az illesztett parabolának a minimuma még a vizsgált tartományon belül van.

Tanulságok

Talán ez a történeti példa is igazolja azt, hogy a tudományos haladás a legritkább esetben követi azt az utat, amely utólag logikusnak látszana. Mengyelejev sikeres elemjósolatait manapság sok tankönyv megemlíti, a sikertelenekről már jóval kevesebb szó esik. Ugyanakkor az utólag megalapozatlannak bizonyuló jóslatok sem nevezhetők eleve hibásnak: a sikertelenség fő oka általában a kellően megbízható információk hiánya. Az x és y elemek jóslatával például Mengyelejev a 20. század legelejének egyik lényeges és nagyon széles körben elfogadott fizikai feltételezésének a kémiai következményeit akarta csak megtalálni.

Talán van egy kis tanulsága annak is, ha azt vizsgáljuk meg, hogy az Irinyi-verseny döntőjén részt vevő diákok milyen sikerrel oldották meg ezt a feladatot. A mintegy kétszáz 9. és 10. osztályos versenyző egyötöde hibátlan megoldást adott be, s átlagosan a megszerezhető pontszám 71%-át érték el a versenyzők. Érdekes módon nem jelentett széles körű problémát az a tény, hogy a logaritmus fogalmát matematikaórán csak 10. osztály után tanulják a diákok; talán azért sem, mert a pH-számolásnál a kémiában egyébként is szükség van a 10-es alapú logaritmusra.

Irodalom

- [1] Hargittai, I. (2019) Dmitrij Mengyelejev hiányzó kémiai Nobel-díja. *Magyar Kémikusok Lapja* 73(3), 74–75.
- [2] Inzelt, Gy. (2019) Mengyelejev örülne: teljes az első hét periódus a táblázatban. *Magyar Kémikusok Lapja* 74(5): 148-152.
- [3] Barta, V. (2019) Mit álmodott Mengyelejev? *Magyar Kémikusok Lapja* 74(6): 182.
- [4] Raucsikné Varga, A. B. (2019) A periódusos rendszer jelentősége a földtudományokban: a geo(kémiai) ismeretek bázisa. *Magyar Kémikusok Lapja* 74(9): 282-285.
- [5] Lente, G. (2019) A periódusos rendszer megalkotása: az előjelektől a bizonyossáig. *Debreceni Szemle* 27:60-72.
- [6] Mengyelejev, D. I. (1869) Соотношение свойств с атомным весом элементов *Zsurnal Russzkoje Fiziko-Khimicseszkoje Obscsesztvo* 1:60-77.
- [7] Mengyelejev, D. I. (1869) Versuch eines Systems der Elemente nach ihren Atomgewichten und chemischen Funktionen. *Journal für praktische Chemie* 106:251.
- [8] Mengyelejev, D. I. (1869) Über die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente. *Zeitschrift für Chemie* 5:405-406.
- [9] Mengyelejev, D. I. (1871) Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов. *Zsurnal Russzkoje Fiziko-Khimicseszkoje Obscsesztvo* 3:25-56.
- [10] Mengyelejev, D. I. (1871) Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente. *Annalen der Chemie und Pharmacie Supplementband* 8:133-229.
- [11] Mengyelejev, D. I. (1879) La loi périodique des éléments chimiques. *Le Moniteur scientifique* 9:691-737.
- [12] Imyanitov, N. S. (2019) Does the period table appear doubled? Two variants of division of elements into two subsets. Internal and secondary periodicity. *Foundations of Chemistry* DOI: 10.1007/s10698-018-9321-z-

- [13] Lente, G. (2009) Mengyelejev tévedései. *Középiskolai Kémiai Lapok* 36:295-300.
- [14] Mengyelejev, D. I. (1902) Попытка химического понимания мирового эфира. Szentpétervár.
- [15] Mengyelejev, D. I. (1903) Versuch einer chemischen Auffassung des Weltäthers. *Prometheus, illustrierte Wochenschrift über die Fortschritte in Gewerbe, Industrie und Wissenschaft* 15:129-134
- [16] Mengyelejev, D. I. (1904) An attempt towards a chemical conception of the ether. Longmans Green Co: London
- [17] Lente, G. (2019) Where Mendeleev was wrong: predicted elements that have never been found. *ChemTexts* 5:17.