

Hintergrund: Die Entwicklung des Periodensystems

Einführung

Es existiert eine unüberschaubar große Anzahl an Stoffen, die auf verschiedene Weisen miteinander reagieren können. Schon die Alchemisten waren überzeugt, dass es möglich sein müsste eine Ordnung in dieses Wirrwarr zu bringen. Damals war allerdings die Vorstellung davon, was ein Element sei von der unseren ganz verschieden: Aristoteles hatte unter Verweis auf Empedokles beschrieben, dass die irdische Welt aus den vier Elementen Wasser, Feuer, Erde und Luft bestünde. Diese Elemente waren die Träger verschiedener idealer Eigenschaften und keine Elemente im heutigen Sinne. Dementsprechend ist unser heutiges Wasser nicht identisch mit dem antiken Grundprinzip des Wassers, denn es kann einen festen Zustand annehmen. Damit hat es einige Eigenschaften des Prinzips Erde; zudem kann es auch in einen gasförmigen Zustand gebracht werden und so einige Eigenschaften des Prinzips Luft erhalten (vergl. bspw. Priesner 2011).

Elementare Eigenschaft	kalt	heiß
trocken	Erde	Feuer
feucht	Wasser	Luft

Das bedeutet, dass es zwar eine Elementen-Idee bzw. -Lehre gab, diese aber wenig mit unseren heutigen Vorstellungen zu tun hat. Es gibt neben der Idee des Elements noch eine Grundidee, die für die Entwicklung derjenigen chemischen Konzepte bedeutend ist, die ihre Kondensation im Periodensystem finden sollten. Dies ist die Idee der Klassifizierung chemischer Substanzen: Nach aristotelischem Verständnis war Gold das reinste unter den Metallen. Jedoch war es auch möglich das Gold zu entwerten und in unreinere Substanzen zu überführen. (Das ist auch die Grundlage für die Idee der Transmutation, an der die Alchemisten sich versuchten um Metalle zu veredeln und so am Ende wieder Gold zu erhalten.). Heute wissen wir, dass die Alchemie das Fundament zur Entwicklung der Chemie darstellte, speziell was chemische Prozeduren angeht. Um ihr Ziel, die Kombination von elementaren Prinzipien zu Gold zu erreichen, zielten die Alchemisten auf die Entwicklung von Methoden zur Verschmelzung und zur Trennung von Materialien.

Die Entwicklung hin zum Periodensystem konnte nur in einem Umfeld geschehen, in dem das Verständnis von Transmutation abgelöst worden war durch die Annahme elementarer Stoffe, die nicht mehr weiter zerlegt werden

konnten. Diese Stoffe bilden in dieser Vorstellung dann die Basis für alle zusammengesetzten Stoffe. Der vermutlich erste, der eine solche Vorstellung entwickelte (oder zumindest der erste der eine entsprechende Schrift veröffentlichte), war Robert Boyle. In seiner Monographie *The sceptical chemist* trennt er die Chemie von der Alchemie und entwickelt ein chemisches Verständnis der Elemente, welches als Keimzelle der heutigen Vorstellungen angesehen werden kann. Er führt aus, dass *"[...] I now mean by elements [...] certain primitive and simple, or perfectly unmingled bodies; which not being made of any other bodies, or of one another, are the ingredients of which all those called perfectly mixt bodies are immediately compounded, and into which they are ultimately resolved."* (Boyle 1661, 187)¹

Der Begriff der Elemente wurde zu einem oft benutzten Konzept chemischer Argumentation. Dennoch blieb unklar, was den nun Elementen und was zusammengesetzte Körper waren. Um nur zwei Beispiele anzuführen: Bis weit ins 18. Jahrhundert hinein wurde Luft als Element betrachtet. Dann konnten einige Wissenschaftler, die sich fast gleichzeitig für Gase zu interessieren begannen zeigen, dass Luft aus verschiedenen Gasen besteht. Phlogiston als Substanz wurde bis zum Ende des 18. Jahrhunderts von den meisten Naturphilosophen akzeptiert. Als dann Lavoisier seine neue chemische Theorie etablierte, ging dies einher mit einer neuen chemischen Nomenklatur und einer ersten Auflistung der Elemente. In Lavoisiers System hatte das Phlo-

¹ Vergl. Auch:

<http://www.chemheritage.org/discover/online-resources/chemistry-in-history/themes/early-chemistry-and-gases/boyle.aspx>, Zugriff: 06.03. 2012

giston keinen Platz mehr. Anstatt dessen führte er das gewichtslose Element *Calorique*, das Element der Wärme und das ebenfalls gewichtslosen Element *Lumic*, der Substanz des Lichtes ein. Diese Elemente waren als wissenschaftliche Fakten bis weit ins 19. Jahrhundert anerkannt und verschwanden nur langsam mit der stetig wachsenden Akzeptanz des Energie-

Obwohl Lavoisier keine Systematik für seine Einteilung angab, ist doch augenscheinlich, dass er die Elemente in Metalle, Nichtmetalle, erdverbundene Substanzen und einfache Substanzen einteilte. Diese Struktur basiert auf den Eigenschaften der Elemente: Materialien, die sich bei chemischen Reaktionen ähnlich verhalten, werden als ähnlich bezeichnet. Diese Organisation der Elemente ist noch sehr einfach und sollte nicht als elaborierte Klassifikation verstanden werden.

Allerdings gibt es noch einen weiteren Aspekt in Lavoisiers Arbeit, der für die Entwicklung des Periodensystems der Elemente entscheidend sein sollte: Er analysierte chemische Reaktionen quantitativ. Dies ermöglichte ihm das Gesetz der Massenerhaltung zu formulieren, nach dem die Massen der Ausgangsstoffe (Edukte) einer chemischen Reaktion gleich den Massen der Endprodukte (Produkte) sind.

Der vermutlich erste, der ein Klassifikationsschema für chemische Elemente entwickelte war der Pharmazeut Wolfgang Döbereiner (1780-1849). Obwohl er kein ausgebildeter Chemiker war, wurde er doch im Jahre 1810 an der Universität in Jena angestellt. Seine Ausbildung ermöglichte es ihm, chemische Laborarbeit genauso zu verrichten wie auch Chemie zu unterrichten. Bei seinen Experimenten merkte er, dass es einige Gruppen von chemischen Elementen gab, die sich bei Reaktionen stet ähnlich verhielten. Es waren immer drei Elemente, die sich ähnlich waren. Diese Elemente reagierten nun nicht nur ähnlich, sie waren auch noch auf andere Weise miteinander verbunden. Besonders beachtenswert waren Calcium, Strontium und Barium, die nicht nur ein ähnliches Verhalten zeigten, sondern deren Massen auch in einem speziellen Verhältnis zueinander standen. Die Masse des Strontium war der Mittelwert der Massen der beiden anderen Elemente. Döbereiner nannte die Dreier-Kombinationen *Triaden*. In einem Artikel in den *Annalen der Physik*, verwies Döbereiner auf Messungen des Chemikers Berzelius, die zeigten, dass ein ähnliches Verhältnis auch bei den Elementen Chlor, Brom und Iod auftrat. Schlussendlich war Döbereiner in der Lage zehn Triaden zu bilden, die damit 30 der damals bekannten 54 Elemente abdeckten.

Von einigen deutschen Chemikern wurde in den folgenden Jahren der Versuch unternommen diese Systematisierung weiterzuführen;

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. Heat.
Caloric	Principle or element of heat. Fire. Igneous fluid. Matter of fire and of heat.
Oxygen	Dephlogificated air. Empyrean air. Vital air, or Base of vital air.
Azote	Phlogificated 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	
Fluoric radical	Still unknown.
Boracic radical	

Oxydable and Acidifiable simple Metallic Bodies.

New Names.	Correspondent Old Names.
Antimony	Antimony.
Arfenic	Arfenic.
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.

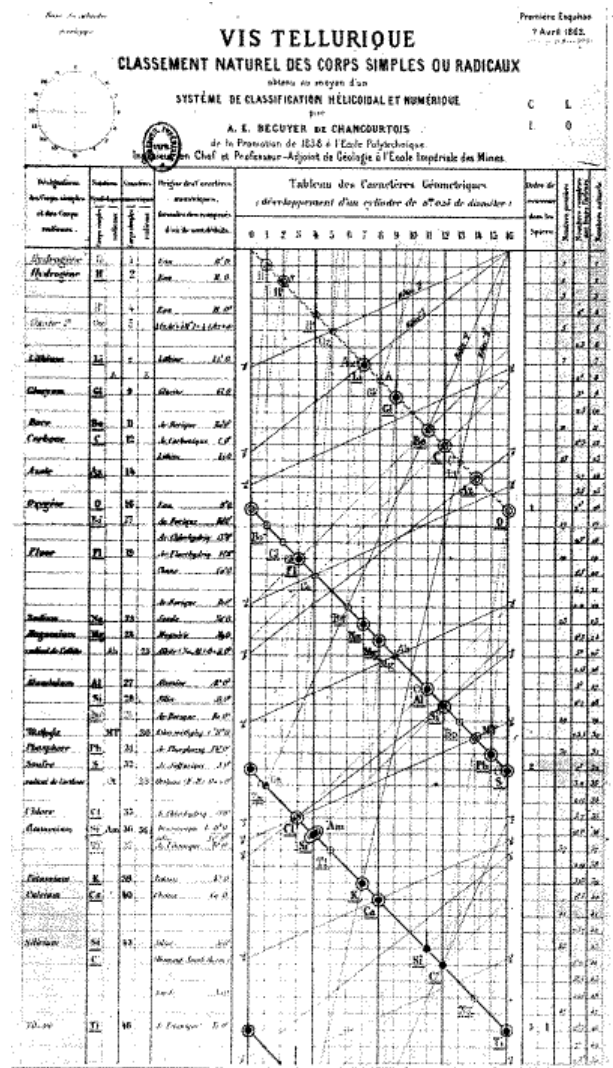
konzepts.

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

insbesondere Gmelin erweiterte das System, indem er auch Gruppen mit mehr als drei Elementen gestattete. Dies konnte sich allerdings nicht durchsetzen.

Gut dreißig Jahre nach Döbereiners Versuch die chemischen Elemente zu systematisieren wurden plötzlich unterschiedliche Klassifikationen verschiedener Chemiker vorgestellt. Unter ihnen war beispielsweise der Franzose Jean Baptiste André Dumas oder auch der Deutsche Max von Pettenkofer. Beide waren sie der Ansicht, dass ein mathematischer Zusammenhang zwischen den Atomgewichten ähnlich reagierender Substanzen gefunden werden könnte. Andere Chemiker argumentierten, dass die stöchiometrischen Beziehungen einiger Substanzen mit ihrer jeweiligen Masse zusammenhängen; dies sei ein Hinweis auf ein natürliches Ordnungsprinzip. Bsp.: CH_4 , NH_3 , OH_2 , und FH .

Verglichen mit diesen Forschern ging der Franzose Alexandre-Emile Béguyer de Chancourtois einen Schritt weiter. Er ordnete die chemischen Elemente spiralförmig entsprechend ihrer Masse an. Diese Struktur nannte er *vis tellurique*. Er bemerkte, dass die Form dieser Spirale so gewählt werden konnte, dass ähnliche Elemente übereinander zu liegen kamen.



http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/0/05/Vis_tellurique_de_Chancourtois.gif

Auch der Brite John Alexander Reina Newland veröffentlichte in den 1860ern eine Systematisierung der Elemente, deren Zahl stetig anstieg. Newland beobachtete dass *“If the elements are arranged in order of their equivalents [relative Atommasse in heutiger Ausdrucksweise] with a few transpositions, it will be seen that elements belonging to the same group appear in the same horizontal line. Also the numbers of similar elements differ by seven or multiples of seven. Members stand to each other in the same relation as the extremities of one or more octaves of music. Thus in the nitrogen group phosphorus is the seventh element after nitrogen and arsenic is the fourteenth elements after phosphorus as is antimony after arsenic. This peculiar relationship I*

propose to call *The Law of Octaves*!''² Newland verglich diese Struktur der Elemente mit den Oktaven der Musik. Diese Art der Verbindung von musikalischen (harmonischen) Systemen mit wissenschaftlicher Systematisierung war nicht so ungewöhnlich, wie es dies heute auf den ersten Blick erscheinen mag. Bereits Kepler wählte einen ähnlichen Ansatz zur Beschreibung der Planetenbahnen im Sonnensystem in seinem Werk *Harmonia Mundi* – Welt(en)harmonie. Anscheinend hatte Newland kein Konzept für die hinter dieser Regelmäßigkeit liegenden chemischen Prinzipien. Dass es Gesetze hinter dieser Regelmäßigkeit in der Ordnung der Elemente nach ihren Massen gibt, erkannte er dagegen schon. Auch wenn er die Elemente so anordnete war er sich sehr wohl bewusst, dass es in diesem System Unregelmäßigkeiten gab (Beispielsweise hätten manche Elemente ähnlicher Massen ihren Platz vertauschen zu müssen um sich korrekt in die Oktave einzuordnen.) In der Konsequenz vertauschte Newland tatsächlich die Plätze dieser Elemente und gab damit die strenge Ordnung nach Atommassen auf. Tatsächlich konnte Newlands Vorschlag keine große Akzeptanz gewinnen; er kann aber als Hinweis darauf verstanden werden, dass die Chemiker mehr und mehr über eine Systematisierung nachdachten.³

Am Ende der 1860er traten nun unabhängig voneinander zwei weitere Forscher mit ihren Systematisierungsvorschlägen an ihre Fachkollegen heran. Dies waren Lothar Meyer und Dmitri Mendeleev. Meyer publizierte seinen Ansatz im Jahre 1869 in the *Annalen für Chemie und Pharmazie*. Dieselbe Zeitschrift nutzte auch Mendeleev um 1871 einen sehr detaillierten Artikel zu veröffentlichen. Dabei nahm er keinen Bezug auf Meyer. Wie sich herausstellte war dies aber nicht die erste Veröffentlichung seiner Ideen. In einer russischen Zeit-

² Newland, zitiert nach:

<http://www.rsc.org/Education/Teachers/Resources/periodictable/pre16/develop/newlands.htm>, Zugriff:

22.03. 2012. Es muss erwähnt werden, dass die Edelgase zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt waren..

³ Dazu muss erwähnt werden, dass die meisten Chemiker die Elemente in alphabetische Reihenfolge brachten oder sie in Metalle und Nichtmetalle einteilten. Ein grundlegender Schritt hin zur Entwicklung des Periodensystems lag in der Erkenntnis, dass das Ordnungsprinzip der Elemente in ihren chemischen Eigenschaften und ihrer Masse zu suchen war.

schrift hatte er bereits im März 1869 darüber berichtet. Dies bestätigte seine Priorität in der Sache.

Klarerweise unterscheidet sich Mendeleevs Elemententabelle vom modernen Periodensystem. Ein Hauptunterschied liegt in der bei ihm nicht vorhandenen Unterscheidung zwischen Haupt und Nebengruppen. Außerdem gibt es keine Edelgase – diese existieren weder in Mendeleevs noch in Mayers System.⁴ Darüber hinaus enthielten die Systeme zahlreiche offene Positionen. Das von Mendeleev enthielt drei offene Positionen für Elemente mit den Atommassen 45, 68 und 70. Wenige Jahre später wurden diese Elemente (die von Mendeleev als eka-Bor, eka-Silizium und eka-aluminium bezeichnet wurden) gefunden und Gallium, Scandium und Germanium genannt.

Reihen	Gruppe I. — R ⁰	Gruppe II. — R ⁰	Gruppe III. — R ⁰	Gruppe IV. RH ⁴ — R ⁰	Gruppe V. RH ⁵ — R ⁰	Gruppe VI. RH ⁶ — R ⁰	Gruppe VII. RH ⁷ — R ⁰	Gruppe 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	Po=56, Co=59, Ni=60, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=86	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=98	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=106)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Tb=125	J=127	
8	Cu=133	Ba=137	?Di=138	?Co=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/Mendeleevs_periodiska_system_1871.png

Dies zeigt eine neue Qualität der Ordnung nach Mendeleev: Nicht besetzte Plätze in der Tabelle konnten zur Vorhersage von Elementen verwendet werden, die bis dahin noch nicht entdeckt worden waren. Keines der vorangehenden Ordnungsprinzipien war in der Lage gewesen ähnliches zu leisten. In den folgenden Jahren modifizierten sowohl Meyer als auch Mendeleev ihre Tabellen (cf. Häusler 1990). Da vermutlich beide Forscher unabhängig zu ihren sehr ähnlichen Systematisierungen gekommen waren wurden sie auch beide von der *Royal*

⁴ Auch wenn Helium bereits durch die Spektralanalyse im Sonnenspektrum identifiziert worden war, so konnte dieses Element zunächst nicht auf der Erde nachgewiesen werden. Erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurde das erste Edelgas als chemisches Element identifiziert.

An dieser Stelle wäre zu fragen, warum gerade in den 1860ern so viele Chemiker verschiedene Ordnungssysteme entwickelten. Ein vermutlich sehr wichtiger Aspekt dabei waren die Ergebnisse einer Zusammenarbeit von Robert Wilhelm Bunsen und Gustav Robert Kirchhoff. Die beiden entwickelten spektroskopische Methoden, die es den Wissenschaftlern ermöglichten zahlreiche neue Elemente zu identifizieren; und umso mehr Elemente bekannt waren, desto einfacher wurde es, sich ähnlich verhaltende Substanzen zu finden.

Trotz dieses Erfolges blieben doch noch einige Fragen offen: Eine war die nach weiteren Elementen – die Entdeckung der Edelgase hatte gezeigt, dass es eine ganze Gruppe von Elementen gab, die in das System integriert werden mussten (und bei denen das auch möglich war). Aber würden noch weitere Elemente gefunden werden? Eine Antwort konnte der Britische Physiker Henry Moseley geben. Er zeigte, dass es einen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge im Röntgenspektrum eines Elementes und seiner Ordnungszahl gab. Aufgrund dieses Zusammenhangs konnte Moseley folgern, dass *“There are here three possible elements still undiscovered”* (Moseley 1913, 713). In mancherlei Hinsicht lassen sich Ähnlichkeiten zwischen Mendeleev und Moseley konstatieren: – Letzterer war ebenfalls in der Lage eine mathematische Beziehung zwischen den Eigenschaften der Atome zu finden. Aber auch in diesem System gab es einige Lücken. Wie Mendeleev nutzte auch Moseley diese Lücken um noch nicht entdeckte Elemente vorherzusagen. Diese wurden später gefunden und als Technetium, Promethium, and Rhenium bezeichnet. Allerdings waren Moseleys Ergebnisse noch deutlich komplexer als die Mendeleevs – er konnte nicht nur die drei neuen Elemente vorhersagen, sondern auch noch gute Argumente dafür vorbringen, dass es keine weiteren Elemente geben könnte, die leichter waren als Gold.

Trotz dieser großen Fortschritte gab es noch einen irritierenden Aspekt: Die Elemente konnten entsprechend ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften geordnet werden. Die Massen allerdings, die das ursprüngliche Ordnungsprinzip darstellten, nahmen nicht mehr

kontinuierlich zu. Es gab einige Atome, die leichter als die vorangehenden waren. Dazu kommt, dass diese Massen keine Vielfachen der Masse des Wasserstoffatoms waren. Eine Lösung für dieses Problem erbrachte die Arbeit von Frederick Soddy und Francis W. Aston. Soddy war in der Lage zu zeigen, dass einige radioaktive Substanzen aus sogenannten Isotopen bestanden, Atomen mit identischen chemischen Eigenschaften aber (leicht) unterschiedlichen Massen. Aston entwickelte ein Gerät mit dem er einen Strahl ionisierter Atome erzeugen konnte. Dieser Strahl wurde in ein Magnetfeld geschossen. Da die Ablenkung eines geladenen Teilchens in einem Magnetfeld sowohl von der Masse als auch von der Ladung abhängt, lassen sich so Teilchen gleicher Ladung aber unterschiedlicher Masse trennen. Dieses sogenannte Massenspektrometer ermöglichte es Aston hunderte nicht radioaktiver Isotope der Elemente zu identifizieren. Damit konnte er zeigen, dass die meisten Elemente eine Mischung von Atomen gleicher chemischer Elemente aber unterschiedlicher Masse sind. Diese verschiedenen Atome werden Isotope genannt, die jeweils ein Vielfaches (zumindestens ungefähr) der Wasserstoff-Masse aufweisen. Die Massen der Elemente entsprechen dem Mittel der Masse der Isotope (gewichtet mit ihrer relativen Häufigkeit)

Es lässt sich am Ende also festhalten, dass verschiedene experimentelle Vorgehensweisen und theoretische Konzepte vom Aufbau der Materie für die Entwicklung des Periodensystems und unseres Verständnisses davon wichtig waren. Ausgangspunkt für eine Klassifikation der Elemente waren die Reaktionen von Stoffen untereinander und die Umwandlung von Stoffen in andere Stoffe. Erst nachdem sich Wissen über solche Reaktionen etabliert hatte, konnte eine Systematisierung Erfolg haben. Dies führte zusammen mit der Quantifizierung der Chemie und dem besseren Verständnis von Gasen (beides lässt sich am Ende des 18. Jahrhunderts einordnen) zu einer neuen Systematisierung von Elementen. Dieses System war immer noch rein empirisch. Für die Betrachtung der Entwicklung des modernen Periodensystems, das auf einer Modellvorstellung des Aufbaus der Materie beruht, ist ein Blick auf die konzeptionelle Entwicklung der Chemie notwendig. Das Periodensystem ist keine rein empirische Einteilung mehr, sondern eine formale Struktur

die auf dem konzeptionellen Verständnis des Aufbaus der Materie basiert.

Hinweis:

Einige Aspekte, die in diesem historischen Hintergrund behandelt werden, weisen Anknüpfungspunkte zu den im Hintergrund zum Atomismus besprochenen Themen auf.

Bibliographie

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.

Hintergrund: Die Entwicklung des Periodensystems was translated by Timo Engels.

Hintergrund: Die Entwicklung des Periodensystems was written by Peter Heering with the support of the European Commission (project 518094-LLP-1-2011-1-GR-COMENIUS-CMP) and The University of Flensburg, Germany. This publication reflects the views only of the author, and the Commission cannot be held responsible for any use which may be made of the information contained therein.