

# **Historische und philosophische Aspekte des Periodensystems der chemischen Elemente**

**Ralph M. Cahn**

HYLE Studies in History and Philosophy of Chemistry, No. 1

Ralph M. Cahn: *Historische und philosophische Aspekte  
des Periodensystems der chemischen Elemente*

[www.hyle.org/publications/books/cahn/](http://www.hyle.org/publications/books/cahn/)

© 2002 by HYLE Publications  
Morgenstr. 2, D-76137 Karlsruhe, Germany  
e-mail: [publications@hyle.org](mailto:publications@hyle.org), fax: +49-69-79 12 35 861  
internet: [www.hyle.org/publications](http://www.hyle.org/publications)

All rights reserved. No parts of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means other than for personal use only, without the prior permission of HYLE Publications.

ISSN (Internet): 1610-6067  
ISSN (CD-ROM): 1610-6075

# Inhaltsverzeichnis

## *Einleitung*

Was ist ein Periodensystem?

Versuch einer Konstitution des periodischen Systems ..... 1

## *Kapitel 1*

Die Chemie und das Periodensystem der Elemente in der philosophischen Literatur ..... 4

1.1 Ernst Cassirer: *Substanzbegriff und Funktionsbegriff* ..... 4

1.2 Versuch einer kritischen Würdigung des Beitrags von Ernst Cassirer..... 7

1.3 Gaston Bachelard: *Epistemologie* ..... 9

1.4 Versuch einer kritischen Würdigung des Beitrags von Gaston Bachelard..... 11

1.5 Die Axiomatisierung des Periodensystem durch Hettema und Kuipers..... 13

1.6 Eric Scerri's Kritik an der Axiomatisierung durch Hettema und Kuipers ..... 15

1.7 Historische Literatur zum Periodensystem der Elemente ..... 17

1.7.1 Otto Krätz: Zur Frühgeschichte des Periodensystems der Elemente

1.7.2 Johannes Willem van Spronsen: The Periodic System of Chemical Elements

1.7.3 Johannes Willem van Spronsen: Hundert Jahre Periodensystem der Elemente

1.7.4 Don Rawson: The Process of Discovery

1.7.5 H. Cassebaum: Die Stellung der Arbeiten von J. B. Dumas und A. Strecker

## *Kapitel 2*

Die Bausteine ..... 20

2.1 Elemente ..... 20

2.2 Freie Plätze als Elementvariablen und das Beispiel Protactinium ..... 22

2.3 Subatomare Strukturen, Kernladung und Elektronen ..... 26

## *Kapitel 3*

Relationen zwischen einzelnen Elementen ..... 28

3.1 Atomgewichte ..... 28

3.1.1 Das Atomgewicht und seine Bedeutung aus moderner Sicht

3.1.2 Das Atomgewicht und seine Bedeutung für das 19. Jahrhundert

3.1.3 Entstehung des Atom- bzw. Äquivalentgewichtskonzepts

3.1.4 Die Skalierung

3.1.5 Äquivalentverhältnisse und Avogadrohypothese	
3.1.6 Von guten Annahmen, die nicht zutreffen	
3.1.7 Der Karlsruher Chemikerkongreß von 1860	
3.1.8 Die Darstellung möglichst reiner Elemente und Verbindungen	
3.1.9 Die Probleme der Atomgewichtsbestimmung und ihre Bewältigung	
<b>3.2 Ähnlichkeit</b> .....	<b>43</b>
3.2.1 Zum Verständnis von Ähnlichkeit	
3.2.2 Die Ähnlichkeitsrelation	
3.2.3 Verwandtschaft als Ähnlichkeit bei Johann Ludwig Meinecke (1819)	
3.2.4 Chemische Ähnlichkeit von Elementen bei Leopold Gmelin (1843)	
3.2.5 Chemische Ähnlichkeit bei Carl Alexander Martius und die Zusammenfassung der VIII. Nebengruppe (1860)	
<b>3.3 Die Mittelwertrelation von Atomgewichten, Triaden und Triadensysteme</b> .....	<b>57</b>
3.3.1 Triaden und ihre Entstehung	
3.3.2 Die Entwicklung des Triadensystems von Johann Wolfgang Döbereiner	
3.3.3 Spätere Triadensysteme	
<b>3.4 Atomgewichtsreihen und Differenzensysteme</b> .....	<b>62</b>
3.4.1 Regelmäßige Abstände der Atomgewichte	
3.4.2 Das Differenzensystem von Gustav Tschermak	
3.4.3 Differenzensysteme und die Entdeckung der Periodensysteme	
3.4.4 Triaden-, Differenzen-, und Periodensysteme	
<b>3.5 Die Ordnungszahl</b> .....	<b>73</b>
 <b>Kapitel 4</b>	
<b>Relationen zwischen Gruppen von Elementen</b> .....	<b>76</b>
4.1 Valenz .....	76
4.1.1 Zum Verständnis des Valenzbegriffs	
4.1.2 Die Radikaltheorie	
4.1.3 Die Typentheorie	
4.1.4 Die historische Entwicklung des Valenzbegriffs	
4.1.5 Valenz und Periodensystem: einige Parallelen	
4.2 Parallelität der Atomgewichte zwischen den Gruppen .....	82
<b>Schlußbemerkung</b> .....	<b>85</b>
<b>Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen</b> .....	<b>88</b>
<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>89</b>
<b>Anhang</b> .....	<b>97</b>
Das System von Edward Frankland 1866 .....	97
Die Systeme von John Newlands.....	98
Periodensysteme von Dimitrii Mendelejew .....	99
Modernes Langperiodensystem .....	100

# **Einleitung**

## **Was ist ein Periodensystem?**

### **Versuch einer Konstitution des periodischen Systems**

*Classer, c'est formuler des analogies*  
C. F. Gerhardt<sup>1</sup>

„Was ist ein Periodensystem?“ Diese Frage erscheint im ersten Moment trivial. Für den Chemiker stellt sie sich nicht. Chemiker sind Anwender und leben gegenwartsbezogen. Seit es Periodensysteme gibt, ist klar, was ein Periodensystem ist. In der Chemie gab es stets nur einige wenige gebräuchliche Darstellungen des Periodensystems, und der Chemiker kann auf die Frage „Was ist ein Periodensystem?“ auf eine dieser Darstellungen verweisen. Ihre praktische Anwendung, das eigentliche Ziel seiner Tätigkeit, lernt er seit einiger Zeit gestützt auf einige physikalische Erklärungen im Labor.

Gab es in der Frühzeit des Periodensystems zwischen den Systemen unterschiedlicher Autoren noch einzelne, recht bedeutsame Unterschiede in der Zuordnung einzelner Elemente zu Gruppen oder in der Stellung von Gruppen im System, so weisen die späteren Systeme in der Abfolge der Elemente keinerlei Variation auf und die Unterschiede in der Wahl einer Anfangsgruppe, der graphischen Repräsentation von Haupt- und Nebengruppen, oder die äußere Gestalt als Tabelle, Pyramide oder Spirale erscheinen eher als stilistische Fragen. Zusätzlich wirkt sich der deutsche Sprachgebrauch hemmend aus, der nicht zwischen periodischem Gesetz und periodischer Tafel unterscheidet.: Er verschleiert hinter der Bezeichnung „Periodensystem“ den Unterschied der über 700 graphischen Darstellungen,<sup>2</sup> die jeweils bestimmte Aspekte in den Vordergrund stellen und der zusammenhängenden Elementfolge mit ihrer Einteilung. Ferner verdeckt eine realistische Sichtweise als Setzkasten der chemischen Elemente den wesentlich relationalen Charakter des Periodensystems.

Der Philosoph und Historiker kann sich nicht auf das gerade gebräuchliche Periodensystem beschränken. Er sollte vielmehr die auffindbaren Systeme archivieren, Gemeinsamkeiten und Unterschiede dieser Konzepte herausstellen, mit dem Ziel,

---

<sup>1</sup> C. F. Gerhardt, *Traite de Chimie organique*, Firmin-Didot frères, Paris 1853, Bd. 1, S. 121.

<sup>2</sup> Edward G. Mazurs, *Graphic Representations of the Periodic System during one hundred Years*, University of Alabama Press, Alabama 1974.

eine überschaubare Gliederung und mögliche Entwicklungslinien hervortreten zu lassen.

Diese Einteilung ist die Grundlage für das Schreiben der Geschichte. Hier soll dieser Forderung genüge getan werden, indem das hinter der Tafel stehende Gebäude aus Theorien und Annahmen, Phänomenen und Daten nach relationalen Bestandteilen gegliedert und in seiner Entwicklung, d. h. in seiner historischen Perspektive, berücksichtigt wird. Dieses Gebäude, repräsentiert durch die periodische Tafel als einer Art grober Planskizze, ist unaufhörlichem Wandel und Wachstum unterworfen, wobei sich nur ein kleiner Teil des Wandels in den Plänen niederschlägt; der bei weitem größere und schwerwiegendere Teil bleibt verborgen. Die Anordnung der Relationen, die in den Aufbau des Periodensystems eingehen, soll als Konstitutionschema bezeichnet werden. Dabei wird unterschieden, zwischen relationalen Konstrukten, die als Objekte aufgefaßt werden wie chemischen Elementen und Relationen zwischen den Elementen wie z. B. Atomgewichte oder chemische Ähnlichkeit sowie Relationen zwischen Elementgruppen, wie der Valenz. Da diese Relationen zugleich Fleisch und Blut der meisten chemischen Systematiken des 19. Jahrhunderts sind, soll versucht werden diese Systeme anhand ihrer konstitutiven Relationen zu klassifizieren und in die Betrachtung einzubeziehen. Eine Definition des Periodensystems gelingt auf diesem Weg allerdings nicht.

Während über die Entwicklung wichtiger, chemischer Relationen wie Atomgewicht und Valenz historische oder philosophische Darstellungen existieren, deren Gehalt für die vorliegende Arbeit nur angepaßt werden mußte, gibt es für die chemische Ähnlichkeit bisher keinen ernsthaften Versuch einer derartigen Bearbeitung. Da aber chemische Ähnlichkeit für chemische Klassifikation unverzichtbar ist, soll der Versuch unternommen werden, ein Konzept dieser Ähnlichkeit zu entwickeln und an drei ausgewählten historischen Fallbeispielen zu erproben.

Der Schwerpunkt der Arbeit liegt auf dem Zeitraum zwischen 1800 und 1872, d. h. auf dem Weg der Entwicklung des Periodensystems, der im Sinne Ernst Cassirers reflektiert werden soll. Die historische Darstellung soll dabei nicht allein Fakten auflisten sondern wirksame interne und wenn möglich auch externe Faktoren plausibel herausarbeiten. Zusätzlich sollen einige jener späteren Änderungen unter der Oberfläche der Tafel bis etwa 1913 und ihre philosophische Bedeutung angesprochen werden. Viele wichtige Aspekte, wie die Frage der Priorität der Entdeckung, die Eingliederung der Edelgase und der Lanthaniden, können aufgrund des beschränkten Umfangs der Arbeit nicht berücksichtigt werden.

Mit dem Bezug auf Cassirer ist ein philosophischer Standpunkt für die Beschreibung der Wissenschaft gewählt: Ein repräsentationaler Ansatz, wie er ursprünglich von Heinrich Hertz prägnant formuliert wurde. Herz schrieb 1894 in der Einleitung zu den Prinzipien der Mechanik:

Wir machen uns innere Scheinbilder oder Symbole der äußeren Gegenstände, und zwar machen wir sie von solcher Art, daß die denotwendigen Folgen der Bilder stets wieder die Bilder seien von den naturnotwendigen Folgen der abgebildeten Gegenstände.<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup> Heinrich Hertz, *Die Prinzipien der Mechanik in neuem Zusammenhange dargestellt*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1984, S. 67.

Dieser ganz an der realistischen Auffassung der Naturwissenschaften ausgerichtete Ansatz wurde von Ernst Cassirer wesentlich modifiziert, indem er den repräsentationalen Charakter auch der äußeren Gegenstände herausstellte. Die Einteilung in „Bilder“ und „Gegenstände“ ist keineswegs etwas fest Vorgegebenes, sondern das nur vorläufige Ergebnis einer Analyse, eines fortwährenden Versuchs alle unsere Erfahrungen zu einer gesetzesartig strukturierten Wirklichkeit zu vereinheitlichen. Die Frage nach den Eigenschaften des „Ding an sich“ erübrigt sich, die Frage nach dem Anfang der Erkenntnis bleibt ohne Antwort. Weitere Aspekte wurden von Henry Margenau<sup>4</sup> sowie von Thomas Mormann und Andoni Ibarra<sup>5</sup> hinzugefügt. Diese legen ein besonderes Augenmerk auf die Wechselbeziehung der Repräsentationen. Die Wahrnehmung von Wirklichkeit erfolgt erst in dieser Wechselbeziehung. Die beiden Seiten dieser Beziehung können ontologisch nicht exakt getrennt werden: Data, Habita, sinnlich Wahrnehmbares lassen sich nicht klar von theoretischen bzw. symbolischen Konstrukten abgrenzen. Atome z. B. erscheinen als symbolische Konstrukte der Chemie des 19. Jahrhunderts, später als gegebenes Phänomen in der Physik und Chemie des 20. Jahrhunderts<sup>6</sup>. In der steten Beziehung, in der beide Seiten immer neu einander angepaßt und verändert werden, konstituiert sich wissenschaftliche Wirklichkeit in einem stetigen Wandel. Der Vergleich mit der Evolution von Genotyp und Phänotyp drängt sich für dieses Erkenntnismodell auf. Die Wissenschaftler stehen und arbeiten mit ihren individuellen Auffassungen auf einer Plattform gemeinschaftlichen Wissens und Glaubens<sup>7</sup>, die sich durch ihre Arbeit stetig verändert. Diese Betrachtungsweise läßt es verständlich erscheinen, daß wichtige „Entdeckungen“ oft als Werk mehrerer Wissenschaftler, fast zeitgleich und unabhängig voneinander erfolgen, und daß frühe Vorläufer, zu Lebzeiten oft verkannt, unverstanden und wirkungslos, allein auf die verspätete Anerkennung der Geschichtsschreibung hoffen dürfen und erscheint der Entwicklung der Chemie und des Periodensystems der Elemente sehr angemessen.

---

<sup>4</sup> Henry Margenau, *Methodology of Modern Physics*, Philosophy of Science, **2** (1935) S. 48 – 72 und 164 – 187.

<sup>5</sup> Andoni Ibarra und Thomas Mormann, *Theories as Representations*, Poznan Studies in the Philosophy of the Sciences and the Humanities, **61** (1997) S. 65 – 93.

<sup>6</sup> Britta Görs, *Chemie und Atomismus im deutschsprachigen Raum (1860 – 1910)*, Mitteilungen (der Gruppe Geschichte der Chemie der GdCh), **14** (1998) S. 100 – 114.

<sup>7</sup> Eine sehr ähnliche Auffassung dürfte der Äußerung Isaac Newtons in seinem Brief an Robert Hooke vom 5.2.1676 zugrunde liegen: "If I have seen further it is by standing on the shoulders of Giants."

## Kapitel 1

# Die Chemie und das Periodensystem der Elemente in der philosophischen Literatur

Chemische Themen erfreuen sich in der philosophischen Literatur geringer Wertschätzung: lediglich zwei bedeutende Wissenschaftsphilosophen, Ernst Cassirer (1874 – 1945) und Gaston Bachelard (1884 – 1962) haben sich eingehend mit dem Periodensystem beschäftigt. In neuerer Zeit erschien der Versuch einer strukturalistischen Axiomatisierung des Periodensystems von Hettema und Kuipers<sup>8</sup> sowie eine Kritik an dieser von Eric Scerri<sup>9</sup>.

### 1.1 Ernst Cassirer: *Substanzbegriff und Funktionsbegriff*

Cassirers bleibender Beitrag zur Wissenschaftsphilosophie, ist sein im Jahre 1910 erschienenes Buch *Substanzbegriff und Funktionsbegriff*. In diesem Buch behandeln das VIII. und Teile des IX. Kapitels des ersten Teiles die speziellen Problemstellungen der Chemie. Cassirer ist der Ansicht, daß eine Behandlung der exakten Wissenschaften ohne eine Berücksichtigung der Chemie unvollständig sei und begründet dies mit der unterschiedlichen „Begriffsbildung“ in Chemie und Physik.<sup>10</sup>

Die Physik hat es zuletzt nur scheinbar mit *Dingbegriffen* zu tun; denn ihr Ziel und ihr eigentliches Gebiet bilden die reinen *Gesetzesbegriffe*. Die Chemie erst stellt das Problem des *Einzeldings* in aller Entschiedenheit in den Vordergrund. Die *besonderen* Stoffe der empirischen Wirklichkeit und ihre besonderen Eigenschaften sind es, die hier den Gegenstand der Frage bilden.<sup>11</sup>

Und:

Das Ziel der theoretischen Physik sind und bleiben die allgemeinen Gesetze des Geschehens. Die besonderen Fälle wollen, sofern sie in den Kreis der Betrachtung gezogen werden, nur als Paradigmen gelten, an denen diese Gesetze darzustellen und zu erläutern sind.<sup>12</sup>

---

<sup>8</sup> H. Hettema und T. A. F. Kuipers, *The Periodic Table – Its Formalization, Status, and Relation to Atomic Theory*, Erkenntnis, **28** (1988) S. 387 – 408.

<sup>9</sup> Eric R. Scerri, *Has the Periodic Table been Successfully Axiomatized?*, Erkenntnis, **47** (1997) S. 229 – 243.

<sup>10</sup> Ernst Cassirer, *Substanzbegriff und Funktionsbegriff*, 7. Unveränderte Auflage, Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt 1994, S. 270.

<sup>11</sup> Ebenda, S. 271.

<sup>12</sup> Ebenda, S. 293.

Wenn sich die Chemie in der Bildung ihrer Begriffe von der Physik unterscheidet, dann ist zu klären, ob sie überhaupt „der gleichen logischen Richtung des Denkens angehört“<sup>13</sup> oder ob es sich um „eine prinzipiell andere Grundform der Erkenntnis überhaupt“<sup>14</sup> handelt. Diese entscheidende Frage läßt sich nach Cassirers Ansicht nur aus „dem konkreten geschichtlichen Gang der chemischen Lehren selbst“<sup>15</sup> beantworten.

Cassirer schildert zuerst die Entwicklung des Atombegriffs als eines Substanzbegriffs, der es ermöglicht, unterschiedliche empirische Relationen miteinander zu verknüpfen, beginnend mit dem modernen Elementbegriff Lavoisiers, über die Entwicklung der Äquivalentenlehre durch die pythagoräisch inspirierten Bemühungen Richters und Daltons Gesetz der multiplen Proportionen, bis zur Bestimmung der Atomgewichte. Diese Bestimmung ist nicht eindeutig, sondern liefert jeweils nur dimensionslose Verhältnisse bezüglich einer willkürlich gewählten Standardsubstanz. Erst die Anwendung unterschiedlicher Methoden, die Bestimmung aus der Dampfdichte nach Gay-Lussac, aus der Wärmekapazität nach dem Gesetz von Dulong-Petit, aus dem Isomorphismus der Kristallformen nach Mitscherlich und die Berücksichtigung der Avogadro Hypothese liefert eine „einheitliche Tabelle der Atomgewichte und legt damit den Grund zu einer einheitlichen Formelsprache“.<sup>16</sup>

Cassirer begnügt sich jedoch nicht damit, den Gang der Ereignisse in dieser historischen Perspektive zu verfolgen, in der die Atomhypothese als ein Ausgangspunkt gleichsam entfaltet und bestätigt wird.

Geht man indessen der näheren empirischen Begründung all dieser Aussagen nach, so verschiebt sich alsbald das allgemeine Bild. Das Atom ist, wie jetzt sogleich deutlich wird, niemals der gegebene *Ausgangspunkt*, sondern immer nur der *Endpunkt* unserer wissenschaftlichen Aussagen. [...] Die eigentümliche *logische Funktion*, die der Atom-begriff, abgesehen von allen metaphysischen Behauptungen über die Existenz der Atome besitzt, tritt in diesem Beispiel deutlich hervor. Das Atom fungiert hier gleichsam als der gedachte einheitliche Mittelpunkt eines Koordinaten-Systems, dem wir alle Aussagen über die mannigfachen Gruppen chemischer Eigenschaften eingeordnet denken. Die verschiedenen und anfänglich heterogenen Mannigfaltigkeiten von Bestimmungen gewinnen einen festen Zusammenhang, indem wir jede von ihnen auf dieses gemeinsame Zentrum zurückziehen. Nur scheinbar wird daher hier die einzelne Eigenschaft an das Atom als ihren absoluten „Träger“ angeknüpft, so daß damit das Ganze der Relation als abgeschlossen und vollendet gelten könnte. In Wahrheit handelt es sich darum, die verschiedenen Reihen nicht sowohl auf das Atom, als vielmehr, durch den Mittelbegriff des Atoms hindurch, *wechselseitig auf einander zu beziehen*.<sup>17</sup>

Somit ist der Atombegriff nicht einfach nur die Zusammenfassung unterschiedlicher Relationen; vielmehr werden diese systematisiert, indem sie auf ein gemeinsames Subjekt bezogen werden. So liefert denn jede der verschiedenen Bestimmungsmethoden verschiedene, lediglich relative Ergebnisse, die aber durch den gemeinsamen

---

<sup>13</sup> Ebenda S. 272.

<sup>14</sup> Ebenda S. 272.

<sup>15</sup> Ebenda S. 272.

<sup>16</sup> Ebenda S. 275. Cassirer selbst stützt sich hier auf die Interpretation Lothar Meyers in *Die modernen Theorien der Chemie* und Wilhelm Ostwald *Grundriss der allgemeinen Chemie*. Heute kann das Atomgewicht auf beliebige Massenstandards bezogen werden und z. B. in Kg ausgedrückt werden.

<sup>17</sup> Ebenda S. 276f.

Bezug vereinheitlicht werden können. „Das Atom der Chemie“ ist für Cassirer „eine ‚Idee‘ im strengen Sinne, den Kant diesem Terminus gegeben hat“<sup>18</sup>, eine Perspektive, ein „focus imaginarius, d. i. ein Punkt [...] aus welchem die Verstandesbegriffe nicht wirklich ausgehen, indem er ganz außerhalb der Grenzen möglicher Erfahrung liegt, dennoch dazu dient, ihnen die größtmögliche Einheit neben der größten Ausbreitung zu verschaffen.“<sup>19</sup> Diese „Vereinigung“ wirkt dann „unmittelbar *produktiv*; sie schafft ein allgemeines Schema auch für die *künftigen* Beobachtungen und weist diesen eine bestimmte Richtung an.“<sup>20</sup> Das gewonnene System wird zum gesicherten Bestand, zum Vorhandenen, der Weg frei für die Bearbeitung anschließender und neuer Probleme.

Doch die Bedingungen wissenschaftlicher „Produktion“, sind notwendig andere als die der „kritischen Reflexion“. Die Reflektion muß den Prozeß umkehren, das fertige Paket aufschnüren, es wieder in seine Bestandteile zerlegen und den Blick auf die Ursprünge richten. Der Ausrichtung der Wissenschaft auf künftigen Fortschritt steht die Suche nach den „dauernden logischen Bedingungen ihres Bestandes“<sup>21</sup> entgegen. Cassirer fordert einen bewußten Standpunktwechsel, denn beide Perspektiven – die ahistorisch produktive und die historisch reflexive – sind ihm gleichermaßen notwendig, um die Erkenntnis als Ganzes zu beurteilen.

Nach dem Atom als Substanzbegriff wendet sich Cassirer der Valenz als Typen- oder Reihenbegriff zu, „einer bestimmten Grundbeschaffenheit“ der Elemente, „die ihnen unabhängig von ihrer chemischen Verwandtschaft zukommt.“<sup>22</sup> Diese nicht sinnliche, heuristische Eigenschaft wird aus den chemischen Substitutionen abgeleitet, und nur deren Verhältnisse selbst dürfen in Betracht gezogen werden, wenn die Reihen der Haupttypen aufgestellt werden; vordergründigere Ähnlichkeiten müssen überwunden werden. „Die gesetzliche Abwandlung dieses ‚Parameters‘ erzeugt und begründet die Form des Begriffs, die somit ebenfalls nicht auf einer Gleichartigkeit im Inhalt des Verknüpften, sondern in der Art der Verknüpfung beruht.“<sup>23</sup> Der Unterschied zum mathematischen Reihenbegriff liegt im empirischen, statt im konstruktiven Fortschritt der Reihe. Zusammen mit dem in ähnlicher Weise gebildeten Begriff des Radikals und der Entwicklung der Konstitutionsformeln ist damit in der Chemie der Weg zu einem deduktiven Fortschritt geebnet. Diese Wandlung wird mit der Erstellung des periodischen System vollzogen. War bisher jedes Element durch ein Atomgewicht, also eine Zahl charakterisiert, so wird es nun durch diese systematisiert.

Wie es der eigentliche methodische Vorzug des Zahlgebietes ist, daß jedes Glied in ihm aus einer ursprünglichen Anfangssetzung nach bestimmten einheitlichen Regeln hergeleitet und konstruktiv entwickelt ist, so greift diese Forderung nunmehr auch auf

---

<sup>18</sup> Ebenda S. 280.

<sup>19</sup> Immanuel Kant, *Kritik der reinen Vernunft*, B 672.

<sup>20</sup> Ernst Cassirer, *Substanzbegriff und Funktionsbegriff*, Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt 1994, S. 278.

<sup>21</sup> Ebenda S. 279.

<sup>22</sup> Ebenda S. 281.

<sup>23</sup> Ebenda S. 283.

alle die physikalischen und chemischen Bestimmungen über, die als abhängig von bestimmten Zahlenwerten erkannt sind.<sup>24</sup>

Der Stoff selbst – bisher lediglich Qualität – wird mathematisch faßbar. Damit hat die Chemie das strenge Ideal von Erkenntnis, das John Locke in seinem Essay am Beispiel der chemischen Stoffe und ihren Eigenschaften entwickelt hatte, zumindest teilweise erfüllt, wie Cassirer hervorhebt:

„Sobald aber diese Phase erreicht ist ordnet sich die Chemie dem allgemeinen Grundplan der *Energetik* ein, und tritt damit aus dem Kreise der empirisch beschreibenden Wissenschaften in das Gebiet der *mathematischen* Naturwissenschaft hinüber.<sup>25</sup>

Aus seinen Reflexionen und den zeitgenössischen Ergebnissen der Naturwissenschaften entwickelt Cassirer zum Abschluß eine Prognose vom Übergang der chemischen Elemente in das Reich der Physik:

Der chemische Begriff wäre damit in den physikalischen Begriff übergegangen. Die neueste Phase der Naturwissenschaft, die aus der Betrachtung der Erscheinungen der Radioaktivität hervorgegangen ist, scheint diese Wendung bereits unmittelbar zu bezeugen: denn für sie, die eine stete Umwandlung der Elemente ineinander annimmt ist der einzelne Stoff in all seiner sinnlichen Abgeschlossenheit dennoch nur der Durchgangspunkt in einem bestimmten dynamischen Prozeß. [...] Indem aber auf diese Weise die empirischen Mannigfaltigkeiten sich in rationale umgestalten, entsteht dadurch zugleich die Aufgabe, die Gesetzlichkeit der *Strukturverhältnisse* auf ein tiefer liegendes kausales Gesetz des *Geschehens* zurückzuführen und in ihm erschöpfend zu begründen.<sup>26</sup>

## 1.2 Versuch einer kritischen Würdigung des Beitrags von Ernst Cassirer

Ernst Cassirers Bemerkungen über die Chemie gehören wohl immer noch zu den interessantesten Beiträgen zur Philosophie der Chemie und des Periodensystems der Elemente. Die vorliegende Arbeit kann in weiten Zügen als Versuch einer modernen Explikation dieses frühen Ansatzes gelesen werden. Cassirer präsentiert auf wenigen Seiten drei wesentliche Thesen und eine historisch philosophische Darstellung der Entwicklung der Chemie im 19. Jahrhundert. Seine erste These betrifft die Unterschiede von Chemie und Physik.

1. Der Physiker sucht nach allgemeinen Gesetzen, während der Blick des Chemikers auf die individuellen Aspekte einzelner konkreter Stoffe gerichtet ist.
2. Während die Physik ihre Phänomene aufgrund von kausal wirksamen Gesetzen erschöpfend erklärt, werden die Mannigfaltigkeiten der Chemie zunächst lediglich empirisch, mathematisch beschrieben.
3. Gelingt es der Chemie die Variation der stofflichen Eigenschaften gesetzmäßig zu beschreiben und den Übergang von einem Stoff zum anderen zu vollziehen,

---

<sup>24</sup> Ebenda S. 287.

<sup>25</sup> Ebenda S. 287.

<sup>26</sup> Ebenda S. 291f.

so wird sie ebenfalls einen kausalen Unterbau entwickeln und in Physik übergehen.

Cassirers zweite These betrifft den wissenschaftlichen Fortschritt in den empirischen Wissenschaften, der sich auf zweierlei Weise vollzieht. Zum einen werden

1. verschiedene empirische Relationen durch Einführung eines geeigneten Substanzbegriffs – einer Idee im Sinne Kants – aufeinander bezogen, systematisiert und durch eine eindeutige Formelsprache ausgedrückt.
2. Der so gewonnene Gegenstand wird zum gesicherten Bestand der Wissenschaften, die sich seiner bei der Behandlung neuer Probleme bedient ohne seine Entwicklung und Zusammensetzung weiterhin in Betracht zu ziehen.

Zum anderen werden

1. vordergründige Analogien und Ähnlichkeiten durch Reihenbegriffe ersetzt, Relationen, deren alleinige Bestimmung das empirische Gesetz der Reihe ist.
2. Der numerische Fortschritt der Reihe wird nach einheitlichen Regeln konstruktiv entwickelt, wodurch deduktive Prognosen möglich werden.
3. Empirische Mannigfaltigkeiten werden in rationale überführt und der Fortschritt der Reihe durch ein kausales Gesetz erklärt.

Diese Thesen sind auch in jüngster Zeit keineswegs obsolet. Der erste dieser Wege wird z. B. von Bruno Latour ausführlich entwickelt<sup>27</sup>, der zweite wird von Willard van Orman Quine in seinem Essay *Natural Kinds* aufgegriffen.<sup>28</sup>

Cassirers dritte These betrifft die Methode der Wissenschaftsphilosophie, die durch bewußten Wechsel des Standpunktes zwei gegensätzliche Perspektiven synoptisch verbinden soll:

1. Die Betrachtung des produktiven, wissenschaftlichen Prozesses und seiner Begriffe.
2. Die reflexive, den wissenschaftlichen Prozeß umkehrende, historische Betrachtung der Begriffssysteme und deren Zerlegung in ihre Bestandteile.

Wie diese Forderung zu erfüllen sei, scheint unklar. Nimmt man Cassirers eigene Arbeit als Vorbild, geht in die reflexiv-philosophische Betrachtung eine detaillierte Kenntnis des gegenwärtigen Standpunkts einer Wissenschaft und ihrer gegenwärtigen Ausrichtung, sowie ihrer geschichtlichen Entwicklung ein. Der gegenwärtige Standpunkt erlaubt die Konstruktion eines logischen Zusammenhangs, die Entwicklung zeigt historische Zusammenhänge, die von jenem beträchtlich abweichen können. Beispiele hierfür wären die Hypothesen von Avogadro und Prout, die der gegenwärtigen Konzeption der Chemie zugrunde liegen, aber zu ihrer Zeit von vielen Wissenschaftlern aufgrund der experimentellen Befunde zurückgewiesen wurden. Aus dem Vergleich dieser Zusammenhänge werden Bedingungen wissenschaftlicher Erkenntnisarbeit gewonnen, wird eine fundierte Erkenntniskritik möglich. Cassirer wünscht sich hier möglicherweise eine historistische Geschichtskonzeption, wie sie später von Autoren wie Helene Metzger oder Alexander Koyré umgesetzt wurde.

Cassirers eigene historische Darstellung orientiert sich dagegen am wissenschaftlichen Fortschritt wie ihn Wissenschaftler selbst sehen, d. h. sie mißt die Bedeutung

---

<sup>27</sup> Bruno Latour, *Science in Action*, Harvard University Press, Cambridge (Mass.) 1987.

<sup>28</sup> Willard van Orman Quine, *Ontological Relativity and other Essays*, Columbia University Press, New York 1969, S. 138.

und die Richtigkeit eines früheren wissenschaftlichen Urteils an der jeweiligen Gegenwart. Es kann Cassirer nicht zum Vorwurf gemacht werden, daß er vor der historischen Wende schrieb und sich auf eine philosophische Untersuchung beschränkte ohne eigene historische Forschungsarbeiten anzustellen: dieser Sachverhalt muß aber berücksichtigt werden, wenn man seine Resultate heute analysiert.

Problematisch erscheint Cassirers Auswahl bezüglich seines Materials und seiner Schwerpunkte. Zwar sind die Autoren, auf die er seine Arbeit stützt, ausnahmslos noch heute anerkannte Koryphäen, doch gehören sie und ihre Werke überwiegend einer physikalischen oder theoretischen Richtung der Chemie bzw. deren historischer Darstellung an. So etwa Walter Nernst (*Die Ziele der physikalischen Chemie*),<sup>29</sup> Wilhelm Ostwald (*Leitlinien der Chemie*),<sup>30</sup> Lothar Meyer (*Die modernen Theorien der Chemie*) und Pierre Duhem (*Le Mixte et la combinaison chimique*). Adolphe Wurtz (*La Théorie atomique*) und sein Mitarbeiter Albert Ladenburg (*Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie*)<sup>31</sup> sind zwar organische Chemiker, doch ist Wurtz mit einer theoretischen Schrift vertreten und Ladenburg mit einer historischen. In Cassirers Quellen ist weder ein organischer noch ein anorganischer Experimentalchemiker mit seinem Werk vertreten. Dieser Mangel mag auf die von Cassirer sicherlich zu Rate gezogenen Wissenschaftler zurückzuführen sein,<sup>32</sup> doch wäre er zu vermeiden gewesen, wenn Cassirer die Konsequenzen seiner eigenen Unterscheidung von Chemie und Physik stärker berücksichtigt hätte. Entsprechend sind die von Cassirer ausgewählten Konzepte – Atom, Valenz, Typ und Periodensystem – alle dem Themenkreis der allgemeinen oder theoretischen Chemie entnommen. Es kann nicht Wunder nehmen, wenn gerade diese Konzepte – sofern sie heute noch für die Wissenschaft von Bedeutung sind – wie von Cassirer prognostiziert, wesentlich ins Gebiet der Physik fallen. Für die Chemie als solche, die noch zu charakterisieren wäre, gilt dies bisher nicht. Einzeldinge aber, wie sie nach Cassirers eigener Unterscheidung für die Chemie typisch sein sollten, fehlen im Kreise dieser Untersuchung. Äußerst bemerkenswert sind Cassirers abschließende Prognosen: Aufgrund der Entdeckung eines subatomaren Phänomens, der Radioaktivität, antizipiert er die um 1913 einsetzende physikalische Begründung des Periodensystems.

### 1.3 Gaston Bachelard: *Epistemologie*

Der französische Wissenschaftsphilosoph und Historiker Gaston Bachelard hat sich verschiedentlich der Chemie und des Periodensystems angenommen. So in seinen Büchern *Le pluralisme cohérent de la chimie moderne* (Paris, 1932) und *Le matérialisme rationnel* (Paris, 1953) aber auch in einzelnen Kapiteln von *La philosophie du non* (Paris, 1940) und *Essai sur la connaissance approché* (Paris, 1928). Bachelard

<sup>29</sup> Ernst Cassirer, *Substanzbegriff und Funktionsbegriff*, Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt 1994, S. 271.

<sup>30</sup> Ebenda, S. 272.

<sup>31</sup> Ebenda, S. 273.

<sup>32</sup> Die Bevorzugung der Theoretiker ist ein weit verbreitetes Phänomen, auf das bereits Paul Feyerabend hingewiesen hat. Paul Feyerabend, *Widerstreit und Harmonie*, Passagen Verlag, Wien 1998, S. 81f und 123f.

teilt die „Phänomenologie der Materie“<sup>33</sup> in drei Ebenen. Die erste ist die Ebene des physikalischen, die zweite die des chemischen und die dritte die des nuklearen Experiments. Mit jeder Ebene erfährt die Rationalität eine Ausweitung, nimmt die Erklärungskraft und die systematische Organisation des Wissens zu. Die Chemie sieht er dabei als eine „intermaterialistische“ Wissenschaft, „welche die Gewichtszusammenhänge zwischen den Substanzen untersucht, die sich untereinander verbinden um neue Substanzen zu ergeben.“<sup>34</sup> Die physikalische Ebene stellt für die chemische Erkenntnis zunächst ein Hindernis dar, von dem es sich zu befreien gelte, und es dauerte einige Zeit, bis sich die Chemie nicht mehr mit physikalischen Aggregatzuständen, Flüchtigkeit, Rauch- und Flammeneerscheinungen beschäftigt. Ein ähnliches Problem böten zu Beginn die drei Reiche der Natur. „Das chemische Experimentieren wird erst dann fruchtbar sein, wenn es versuchen wird, die Substanzen zu *differenzieren*, eher als ihre unmittelbaren Aspekte vergeblich zu generalisieren.“<sup>35</sup>

Bachelard unterscheidet zwischen konstruierten Gesetzen auf der einen Seite – „einer Schöpfung, die nach rationalen, zunehmend besser ausgearbeiteten Plänen durchgeführt wird“<sup>36</sup> – und Fakten auf der anderen Seite. Die Leistung der Gesetze ist die Möglichkeit deduktiver „apriorischer“ Erkenntnis.

Wenn man das Prinzip der Untersuchungen studiert, die aus der Organisation der elementaren Substanzen von Mendelejew hervorgegangen sind, wird man gewahr, wie allmählich *das Gesetz Vorrang vor dem Faktum* gewinnt, wie die *Ordnung* der Substanzen sich als eine Rationalität aufdrängt.<sup>37</sup>

Das periodische System und die Vorhersage neuer Elemente sind für Bachelard der entscheidende Schritt der Chemie in diese Richtung.

Wenn man mit etwas groben Zügen die ideellen Revolutionen zeichnen sollte, durch welche die Wissenschaft sich erneuert, so könnte man zuerst von einer analytischen Ära Lavoisier sprechen und danach von der synthetischen Ära Mendelejew.<sup>38</sup>

Durch Mendelejew wird eine „*synkretistische Chemie*“ begründet. Indem an die Stelle der linearen Klassifikationen der Familien eine „*gekreuzte Ordnung*“<sup>39</sup> mit zwei Variablen, Atomgewicht und Wertigkeit, gesetzt wird.

Das Atomgewicht zeigt dabei geradezu exemplarisch den Wandel in der Chemie. Zu Beginn wird diese Größe rein positivistisch als bloßer Gewichtszusammenhang interpretiert und man hätte konsequenterweise von der „Tafel der proportionalen Zahlen, welche, in einfachen Stoffen, die Zusammensetzung der zusammengesetzten Stoffe bestimmen“<sup>40</sup> sprechen müssen, statt von Tabellen der Atomgewichte. Später erkennt man, „daß der Physiker die Hypothesen weggeräumt hat, und daß man nun das Recht hat, die verschiedenen in der *positivistischen* Sprache ausge-

<sup>33</sup> Gaston Bachelard, *Epistemologie*, Ullstein, Frankfurt a. M. 1974, S. 78. Nach: *Le matérialisme rationnel* (Paris, 1953), Kapitel III, S.103ff.

<sup>34</sup> Ebenda, S. 103.

<sup>35</sup> Ebenda, S. 82. Nach: *Le pluralisme cohérent de la chimie moderne* (Paris, 1932), Kapitel I, S. 30ff.

<sup>36</sup> Ebenda, S. 80. Nach: *Le matérialisme rationnel* (Paris, 1953), Kapitel III, S.105.

<sup>37</sup> Ebenda, S. 85. Nach: *La philosophie du non* (Paris, 1940), Kapitel III, S. 58f.

<sup>38</sup> Ebenda, S. 88. Nach: *Le matérialisme rationnel* (Paris, 1953), Kapitel III, S.91f.

<sup>39</sup> Ebenda, S. 88.

<sup>40</sup> Ebenda, S. 90. Nach: *Le matérialisme rationnel* (Paris, 1953), Kapitel III, S.92.

drückten Gewichtszusammenhänge in die *realistische* Sprache zu übersetzen.“<sup>41</sup> Eine analoge Entwicklung sieht Bachelard für das Konzept der Wertigkeit<sup>42</sup> und spricht von einem *präzisen* oder *wissenschaftlichen Realismus*, den er von einem primitiven *unmittelbaren Realismus* unterschieden wissen möchte. Jener ist durch ein *Werden* ausgezeichnet und deshalb auch kein philosophischer Antipode des Positivismus. Der Übergang ist eine Leistung der Physik:

Korrelativ nämlich zum Begriff der Familie chemischer Elemente entstand ein benachbarter, jedoch realistisch tiefergreifender Begriff: der Begriff der elektronischen Struktur, der aus einer völlig kardinalen Zählbarkeit der Elektronen hervorgeht. So verdoppelte sich seit dem Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts die Phänomenologie der elementaren Substanzen, und eine spezifisch elektronische Systematik wurde als Grundlage der chemischen Systematik von Mendelejew errichtet.<sup>43</sup>

Auch dieser Übergang ist für Bachelard ein entscheidender wissenschaftlicher Fortschritt und er nennt die Kernladungszahl an anderer Stelle „eine der größten theoretischen Eroberungen des Jahrhunderts“<sup>44</sup> und spricht vom arithmetisieren der Chemie.

## 1.4 Versuch einer kritischen Würdigung des Beitrags von Gaston Bachelard

Bachelard unterscheidet zwischen Chemie und Physik anhand einer 3-Ebenen-Theorie:

1. die physikalische Ebene (makroskopische Phänomene),
2. die chemische Ebene (atomare Phänomene),
3. die nukleare Ebene (subatomare Phänomene).

Bachelard trennt Chemie und Physik quasi nach der Größe der behandelten Objekte und der Tiefe der Erklärungskraft. Chemie ist dabei „intermaterialistisch“, womit vermutlich zum Ausdruck gebracht werden soll, daß atomare Wechselwirkungen behandelt werden. Dieses Kriterium reicht allerdings nicht für eine Unterscheidung von Chemie und Physik aus, da in diesem Bereich auch physikalische Prozesse stattfinden, wie z. B. die Phasenumwandlungen, deren Spezialfall – Änderung des Aggregatzustands – Bachelard ausdrücklich als physikalisches Phänomen erwähnt. Der thermodynamischen Behandlung dieses Gegenstandes kann kaum größere Erklärungskraft zugesprochen werden als chemischen Beschreibungen von Stoffumwandlung; beide sind im wesentlichen deskriptiv. Eine quantenmechanische Betrachtung würde dagegen auf einer „tieferen Ebene“ erfolgen. Ergänzend soll Chemie eher differenzieren als generalisieren. Letzteres entspricht im wesentlichen der von Cassirer entwickelten Unterscheidung, zu der bei Bachelard lediglich die Begrenzung auf atomare Phänomene hinzukommt.

---

<sup>41</sup> Ebenda, S. 91. Nach: *Le matérialisme rationnel* (Paris, 1953), Kapitel III, S.93.

<sup>42</sup> Ebenda, S. 96f. Nach: *Le matérialisme rationnel* (Paris, 1953), Kapitel IV, S.138.

<sup>43</sup> Ebenda, S. 92. Nach: *Le matérialisme rationnel* (Paris, 1953), Kapitel III, S.93.

<sup>44</sup> Ebenda, S. 92. Nach: *Le pluralisme cohérent de la chimie moderne* (Paris, 1932), Kapitel VIII, S. 133.

Bachelards Konzeption von Wissenschaft kann mit einiger Berechtigung als repräsentational aufgefaßt werden. Auf der einen Seite stehen die Fakten als objektive Relationen und Gegenstände, auf der anderen theoretische Relationen und Gesetze. Ob Bachelard auch die Gegenstände relational konstituiert sehen will, ist nicht klar: Seine realistische Grundhaltung legt das Gegenteil nahe. Aber ein Seitenwechsel in der Repräsentationsbeziehung ist möglich: Atomgewicht und Wertigkeit sind zuerst theoretische, konstruierte Zusammenhänge, später Phänomene und haben demnach einen Wechsel vollzogen, der mit dem berechtigten Übergang von Positivismus zu präzisiertem Realismus eine Form des Fortschritts in der Wissenschaft beschreibt. Solche Gegenstände wären ursprünglich relational konstruiert.

Bezüglich des Periodensystems betont Bachelard wie auch Cassirer den organisierenden Aspekt. Ganz wie dieser sieht er im Periodensystem den Übergang von einer empirischen zu einer konstruktiven Wissenschaft, und wo dieser durch die Zahl organisierte rationale Mannigfaltigkeiten sieht, spricht Bachelard von arithmetischem Rationalismus, der erklärt, was vorher nur beschrieben war.

Bachelard teilt die Entwicklung der Chemie in drei Schritte, die in mancher Hinsicht mit seinen drei Erkenntnisebenen korrespondieren:

1. die analytische Ära Lavoisiers,
2. die synthetische Ära Mendelejews
3. die Ära der Kernladungszahl und der Quantenmechanik.

Diese Einteilung entspricht allerdings nicht der Einteilung der Entwicklung der Naturwissenschaften allgemein, die Bachelard in seinem Buch *La formation de l'esprit scientifique. Contribution à une psychanalyse de la connaissance objective* (Paris, 1938)<sup>45</sup> präsentiert:

1. Den vorwissenschaftlichen Zustand, jene Periode von der klassischen Antike bis zum Ende des 18. Jahrhunderts.
2. Den wissenschaftlichen Zustand, der sich über das ganze 19. Jahrhundert erstreckt.
3. Den neuen wissenschaftlichen Geist, der für Bachelard erstmals 1905 in der speziellen Relativitätstheorie manifest wird.

Somit räumt er der Chemie in dieser Hinsicht eine gewisse Eigenständigkeit ein.

Interessant ist auch der weitere Vergleich mit Cassirer. Beide sind sie Philosophen der Neukantianischen Richtung und beide lassen sie die Chemie mit Lavoisier beginnen. Für Cassirer ist 1910 das Periodensystem der vorläufige Höhepunkt der chemischen Entwicklung, doch prognostiziert er den weiteren Übergang zu einer rationaleren, physikalischen Durchdringung und einer Reduktion der Chemie auf Physik. Für Bachelard, der zwischen 1932 und 1953 schreibt, hat dieser Übergang und die Reduktion mit der Einführung der Kernladungszahl oder der Entwicklung der Quantenmechanik – Bachelard nennt in diesem Zusammenhang an verschiedenen Stellen je eines der beiden Ereignisse – stattgefunden.

Einen von diesen Vorstellungen abweichende und bezüglich der Physik vielleicht modernere Auffassung vertritt Hans Primas. Physik ist demnach die Lehre von den

---

<sup>45</sup> Gaston Bachelard, *Die Bildung des wissenschaftlichen Geistes*, Suhrkamp, Frankfurt a. M. 1987, S. 39.

vier fundamentalen Wechselwirkungen<sup>46</sup> und die Chemie ist die Lehre vom Verhalten der Materie. In diesem Modell siedelt die Chemie nicht als eigenständige aber beschränkte Sichtweise in einer Nische der umfassenderen physikalischen Weltsicht, sondern Chemie und Physik sind gleichberechtigte aber komplementäre Perspektiven auf eine unteilbare Welt. Jeder Versuch einer Beschreibung wählt bestimmte Aspekte, bestimmte Experimentalbedingungen aus und definiert damit einen Kontext. „Es gibt keine aspektunabhängige Beschreibung der Natur. Ein aspektabhängiger Theorienpluralismus ist unvermeidbar.“<sup>47</sup> Moleküle und Stoffe sind *wesensverschieden*. Zur Stoffperspektive gehören primäre und sekundäre Qualitäten, d. h. Ensembleigenschaften, systematische Chemie, klassische und allgemeine Thermodynamik, Temperatur und Entropie. Die komplementäre Molekulperspektive umfaßt primäre Qualitäten, die Theorie der Moleküle, Mechanik, Quantenmechanik, absolute Quantenchemie, Quasielektronentheorie, Moleküle, Masse, Elementarteilchen. Aber auch in dieser Vorstellung kommt der Physik ein übergreifenderer Charakter zu als der Chemie, die nicht über spezifische fundamentale Kräfte verfügt, und deren Wechselwirkungen allein elektrischer Natur sind, während die Physik alle vier Wechselwirkungen untersucht. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß auch Bachelard 1953 von einer Verdoppelung der Phänomenologien im 20. Jahrhundert und von einer chemischen und einer elektronischen Systematik spricht, aber diesen Gedanken nicht zu einer Alternative der reduktionistischen Sichtweise ausarbeitet, obwohl doch beide Möglichkeiten gleichermaßen mit einer realistischen Weltsicht vereinbar sind.

Ein weiterer Unterschied zu den obigen Betrachtungen ist die Zuordnung der klassischen und allgemeinen Thermodynamik zur Stoffperspektive. Doch ist diese nicht unbedingt mit der Chemie gleichzusetzen. Würde man die Thermodynamik der Physik zurechnen, so gelangten die sehr unterschiedlichen Ansätze von Bachelard, Cassirer und Primas bezüglich der Unterscheidung von Chemie und Physik zum gleichen Resultat. Identifiziert man dagegen die Chemie mit der Stoffperspektive, so erhält man als Resultate zum einen eine historisch gewachsene Unterscheidung, deren Ansätze man bereits in den positivistisch geprägten Ansichten einiger bedeutender Chemiker des 19. und frühen 20. Jahrhunderts antrifft und die bei Cassirer und Bachelard weiter ausgeführt wird, sowie eine eher funktionale Unterscheidung, wie sie von Primas vorgeschlagen und auch von Joachim Schummer<sup>48</sup> aufgenommen wird.

## 1.5 Die Axiomatisierung des Periodensystem durch Hetteema und Kuipers

Hetteema und Kuipers beginnen ihre Axiomatisierung nach einem äußerst kursorischen Abriß der Geschichte mit den potentiellen Modellen. Letztere sind ein men-

---

<sup>46</sup> Hans Primas, *Kann Chemie auf Physik reduziert werden?*, Chemie in unserer Zeit, **19** (1985) S. 111.

<sup>47</sup> Ebenda, S. 115. Hervorhebung im Original.

<sup>48</sup> Joachim Schummer, *Towards a Philosophy of Chemistry*, Journal for General Philosophy of Science, **28** (1997) S. 308.

gentheoretisches Prädikat, bestehend aus einer nicht leeren endlichen Menge  $E$  von Elementen  $e$ , einer Massenfunktion  $m$ , einer zweistelligen Äquivalenzrelation, der chemischen Ähnlichkeit " $\sim$ " und einer Ordnungszahlfunktion  $z$  (mit  $z: E \rightarrow \mathbb{N}^+$ ), als einzigem theoretischen Term. Die chemische Ähnlichkeit soll mehr sein als bloß „gleiche Valenz haben“:<sup>49</sup> Sie soll physikalische Eigenschaften wie Regelmäßigkeiten der Schmelz- und Siedepunkte der Elemente und ihrer Verbindungen einschließen.<sup>50</sup> „Chemisch ähnlich“ soll der gemeinsamen Zugehörigkeit zu einer Gruppe des Periodensystems entsprechen.<sup>51</sup>

Des Weiteren werden drei Einschränkungen bezüglich Monotonie (MR), Surjektion (SR) und Injektion (IR) formuliert, die jeweils Ausnahmen zulassen:

1. MR:  $m(e) < m(e') \leftrightarrow z(e) < z(e')$
2. SR:  $\text{Range}(z) = 1, 2, 3, \dots, \max(z)$
3. IR:  $(z(e) = z(e')) \rightarrow (e = e')$

Die Ausnahmen von MR sind die bekannten Umkehrungen der Atomgewichtsfolge (K/Ar, I/Te, Ni/Co und Th/Pa), isotopische und durch Isotope verursachte Umkehrungen. Ausnahmen zu SR sind die Fälle, wo kein Element zu einer Ordnungszahl existiert, die kleiner ist als die maximale Ordnungszahl. Ausnahmen zu IR sind die Isotope, die als Elemente mit leicht abweichender Masse aber chemisch identischem Verhalten definiert werden.<sup>52</sup>

Als letztes wird in zwei Varianten das periodische Gesetz eingeführt. Die erste Variante, die auf Mendelejew zurückgeht, ist NPL (naive periodic law):<sup>53</sup>

$$\text{NPL} \quad e \sim e' \leftrightarrow |z(e) - z(e')| = 8n \quad (\text{mit } n \in \mathbb{N})$$

Die zweite Variante SPL (sophisticated periodic law), ist anhand der modernen Atomtheorie entwickelt worden und besteht aus zwei Schritten:

$$\text{SPL}_1 \quad e \sim e' \wedge z(e) < z(e') \rightarrow \exists n (z(e') - z(e) = 2n^2 \vee \exists e'' (e'' \sim e' \wedge z(e) < z(e'') < z(e')))$$

$$\text{SPL}_2 \quad \forall e \exists e' \exists n (e \sim e' \wedge z(e') - z(e) = 2n^2 \vee \neg (e \sim e' \wedge z(e') > z(e))) \quad (\text{mit } n \in \mathbb{N})$$

In SPL wird  $z$  als Kernladungszahl interpretiert und  $n$  korrespondiert mit der Hauptquantenzahl.<sup>54</sup> Ein Modell des Periodensystems ist ein potentiell Modell, daß MR,

<sup>49</sup> H. Hettema und T. A. F. Kuipers, *The Periodic Table – Its Formalization, Status, and Relation to Atomic Theory*, Erkenntnis, **28** (1988) S. 393.

<sup>50</sup> Ebenda, S. 394.

<sup>51</sup> Ebenda, S. 393 und 395. Diese Beschreibung wirkt zirkulär. Eine eingehendere Kritik dieser Ähnlichkeitsrelation findet sich in Kapitel 3.2.1.

<sup>52</sup> Ebenda, S. 396. Ob es Ausnahmen zu der Bedingung SR gibt oder nicht hängt davon ab, was man unter der „Nichtexistenz“ von Elementen, bzw. dem nicht in der „Natur“ vorkommen, versteht. Isotope bilden keine Ausnahmen zu MR oder IR, weil sie entgegen der saloppen Definition der Autoren keine Elemente sind. Damit ist IR gegenstandslos.

<sup>53</sup> Ebenda, S. 396f.

SR, IR und NPL oder SPL erfüllt. Die Autoren sind der Ansicht, daß sich lediglich der empirische Anspruch von SPL mit Ausnahmen bei MR, SR und IR erfüllen läßt.

Im weiteren unterscheiden die beiden Autoren zwischen einer chemischen und einer physikalischen Konzeption des Atoms. In der chemischen Konzeption ist das Atom konstitutiver Bestandteil eines Moleküls, in der physikalischen besteht das Atom aus Kern und Elektronenhülle und die Struktur der Hülle kann quantenmechanisch bestimmt werden. Die Ordnungszahl wird mit der Kernladungszahl identifiziert, die Atommasse mit der „totalen Masse eines jeden Systems“<sup>55</sup> und die Ähnlichkeit zweier Elemente mit einer gleichen Konfiguration ihrer Valenzelektronen. Entscheidend ist, daß die moderne Atomtheorie alle Terme des Periodensystem im Sinne des physikalischen Konzepts des Atoms und auf einer „ontologisch höheren Ebene“<sup>56</sup> erklären kann, und sie das periodische Gesetz selbst (SPL) erklären kann.

Damit liegt nach Ansicht von Hettema und Kuipers ein klarer Fall von Reduktion vor, wobei der entscheidende „Link“ die gleichzeitige Identifikation und Korrelation von chemischer Ähnlichkeit und gleicher Außenelektronenkonfiguration ist.

Zuletzt wird die Frage behandelt, ob das Periodensystem eine Theorie oder ein empirisches Gesetz sei. Das Kriterium dabei ist das Vorhandensein eines echten theoretischen Terms. Die naive Version des Periodensystems, wie sie von Mendelejew vertreten wurde war daher eine echte Theorie. Die spätere anhand der Atomtheorie entwickelte Version (SPL) ist dagegen zumindest de jure ein empirisches Gesetz. Da aber die Messung von  $z$  (Kernladungszahlen) de facto mit SPL geladen ist, ist SPL zumindest de facto eine echte Theorie und gleichzeitig ein Beispiel dafür, daß der Status einer Theorie oder eines Gesetzes de jure und de facto differieren kann.<sup>57</sup>

## 1.6 Eric Scerri's Kritik an der Axiomatisierung durch Hettema und Kuipers

Scerri<sup>58</sup> weist zu Beginn seines Aufsatzes in einer historischen Einleitung auf die enorme Bedeutung des chemischen Periodensystems für die Entwicklung der Atomphysik hin, die gerne übersehen wird, wenn das Ziel heißt: Reduktion der Chemie auf Physik durch Quantenmechanik. Sowohl J. J. Thomson, wie Niels Bohr und Wolfgang Pauli sahen es als eine der wichtigsten Aufgaben der Physik ihrer Zeit, die Periodizität der chemischen Eigenschaften auf die Struktur des Atoms zurückzuführen, und diese Periodizität bildete neben den spektroskopischen Eigenschaften der Atome den wichtigsten Prüfstein ihrer Atommodelle. Die Quantenmechanik kann als eine Antwort auf die dabei aufgetretenen Probleme gesehen werden. Demnach ist die Atomphysik anhand des periodischen Systems entwickelt worden, ohne daß sich

---

<sup>54</sup> Ebenda, S. 397.

<sup>55</sup> Ebenda, S. 402.

<sup>56</sup> Ebenda, S. 402.

<sup>57</sup> Ebenda, S. 407.

<sup>58</sup> Eric R. Scerri, *Has the Periodic Table been Successfully Axiomatized?*, Erkenntnis, **47** (1997) S. 229 – 243.

dieses wesentlich verändert hätte und nicht eine „sophisticated version of the periodic law“ anhand der Atomtheorie.

Die Unterscheidung von SPL und NPL ist nicht aufrecht zu erhalten und historisch falsch. Entgegen der Behauptung von Hetteema und Kuipers nahm Mendelejew nicht Perioden von jeweils 7 Elementen an, sondern ließ dem isoliert stehenden Wasserstoff zwei Perioden von jeweils 7 und dann zwei Perioden von 17 Elementen folgen. Die Axiomatisierung von NPL entspricht daher keinem Periodensystem. Das gleiche gilt für SPL, da  $2n^2$  lediglich die maximale Anzahl von Elektronen in einer Schale angibt, nicht aber die tatsächliche. SPL hätte daher Perioden von 2, 8, 18, 32, 50, 72, usw., das moderne Periodensystem hat dagegen Perioden von 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32.<sup>59</sup> Daher hält Scerri das Periodensystem bisher nicht für erfolgreich axiomatisiert.<sup>60</sup>

Auch die Angabe, Mendelejew habe zusätzlich zum Atomgewicht zumindest implizit eine Ordnungszahl angenommen, dürfte auf der Annahme konstanter Perioden beruhen und daher kaum haltbar sein. Die Behauptung, daß diese Ordnungszahl der einzige theoretische Term in NPL und SPL sei, weil ihre Messung stets ein Modell des Periodensystems voraussetze, ist absolut unhaltbar, da  $z$  aus dem Röntgenspektrum der Atome gemessen werden kann, wie Henry Moseley 1913 zeigte. Diesen für ihre eigenen Thesen entscheidenden Beitrag übersehen Hetteema und Kuipers in ihrem historischen Abriß.<sup>61</sup> Auch ihre Feststellung, das Periodensystem sei für Mendelejew eine Theorie gewesen, während es aus der Sicht der Atomtheorie lediglich ein empirisches Gesetz sei, gerät damit ins Wanken. Das Periodensystem hat keinen theoretischen Term, und es wurde niemals – auch nicht von Mendelejew – als Theorie angesehen. Wenn es auch einige Voraussagen ermöglichte, so erklärt es doch nicht, sondern klassifiziert. Zudem sei zwischen dem periodischen Gesetz und den ca. 700 Periodensystemen zu unterscheiden, die dieses visuell repräsentierten.

Ebenfalls nicht aufrecht zu erhalten ist die recht vage Unterscheidung Hetteemas und Kuipers' von chemischen und physikalischen Atomen, die sie nicht historisch verstanden wissen wollen, sondern auf die gegenwärtige Wissenschaft beziehen. So weisen sie die Behandlung von Atomen als Bestandteilen von Molekülen der Chemie zu und die Behandlung von Atomen an sich der Physik. Dies ist so nicht haltbar. Träfe diese Auffassung jedoch zu, wäre dem Anspruch der Reduktion der chemischen Sichtweise durch die physikalische, wie ihn Hetteema und Kuipers propagieren, der Boden entzogen.<sup>62</sup>

Gegen die Behauptung, die Reduktion des Periodensystems durch die Quantenmechanik erfolge einfach durch Identifikation der Valenz mit der Valenzelektronen-

---

<sup>59</sup> Ebenda, S. 232. Hetteema und Kuipers rechtfertigen diesen Umstand in einer Replik (Hinne Hetteema, Theo A. F. Kuipers, *The Formalisation of the Periodic Table*, in Wolfgang Balzer, Joseph D. Sneed, C. Ulises Moulines (Hrsg.), *Structuralist Knowledge Representation*, Rodopi Verlag, Amsterdam 2000, S. 285 – 305.) damit, daß SPL lediglich eine Existenzbehauptung mache. Eine Einschränkung auf die tatsächlich vorkommenden Elektronenzahlen würde die Definition unnötig komplizierter machen. Ebenda Fußnote 4, S. 293. Bedauerlicherweise bestehen die Autoren auf einem Umgang mit dem historischen Datenmaterial „in a somewhat loose sense“.

<sup>60</sup> Ebenda, S. 239.

<sup>61</sup> Ebenda, S. 233f.

<sup>62</sup> Ebenda, S. 236.

konfiguration, wendet Scerri ein, daß die Valenz nicht für die Zuordnung eines Elementes zu einer Gruppe hinreiche, da die meisten Elemente mehrere Valenzen aufweisen. Zudem ist gleiche Valenzelektronenkonfiguration weder notwendige noch hinreichende Bedingung für die Zugehörigkeit zu einer Gruppe des Periodensystems. Das von den Autoren selbst angeführte Beispiel der Konfiguration  $d^3$  zeige bereits, daß es keine notwendige Bedingung sei, da nur zwei der drei Elemente der 5. Nebengruppe, nämlich Vanadium und Tantal, nicht aber Niob diesem Charakteristikum genügten. Daß die Bedingung gleicher Valenz nicht hinreichend ist, zeigen die Elemente Helium und Magnesium, die jeweils die Konfiguration  $s^2$  aufweisen, aber chemisch sehr verschieden sind und verschiedenen Gruppen angehören.<sup>63</sup> Ferner ist die Elektronenkonfiguration kein Term der Quantenmechanik und ihre exakte mathematische Reduktion auf QM ist bisher ein Desideratum.<sup>64</sup> Man könne lediglich von einer approximativen Reduktion sprechen, indem die Quantenmechanik die Berechnung einer Reihe von Eigenschaften, die der Periodizität unterliegen, mit großer Genauigkeit erlaubt wie z. B. die Berechnung von Ionisierungsenergien.<sup>65</sup>

## 1.7 Historische Literatur zum Periodensystem der Elemente

Wissenschaftshistoriker haben sich weit häufiger mit dem Periodensystem der Elemente und seiner Entwicklung beschäftigt als Philosophen. Besonders anlässlich des 100. Jahrestages der Veröffentlichung von Dimtri Mendelejew erschienen zahlreiche Aufsätze. Daher kann hier nur eine kurze Übersicht ohne Anspruch auf Vollständigkeit gegeben werden. Die Arbeiten stehen überwiegend in der Tradition internalistischer Wissenschaftshistorie.

### 1.7.1 Otto Krätz: *Zur Frühgeschichte des Periodensystems der Elemente*

Krätz<sup>66</sup> sucht in einem externalistischen Ansatz die Einflüsse der romantischen Geistesströmung und der Arbeiten Jeremias Benjamin Richters auf die Entstehung der Prout'schen Hypothese und auf einige frühe Versuche einer Systematik der Elemente aufzuzeigen. Der Aufsatz enthält wertvolle Informationen über Johann Salomo Christoph Schweigger, Johann Ludwig Georg Meinecke, Johann Wolfgang Döbereiner und vor allem Johann Ludwig Falckner. Erwähnt werden ferner Friedrich Schlegel und William Hyde Wollaston.

### 1.7.2 Johannes Willem van Spronsen: *The Periodic System of Chemical Elements*

In seiner Monographie<sup>67</sup> sucht Spronsen die gesamte Geschichte des Periodensystems zu erfassen, indem er sowohl auf die einzelnen Vorläufer eingeht, als auch auf

---

<sup>63</sup> Ebenda, S. 237.

<sup>64</sup> Ebenda, S. 239.

<sup>65</sup> Ebenda, S. 238.

<sup>66</sup> Otto Krätz, *Zur Frühgeschichte des Periodensystems der Elemente*, Rete, 1 (1972) S. 145 – 166.

<sup>67</sup> J. W. van Spronsen, *The Periodic System of Chemical Elements*, Elsevier, Amsterdam 1969.

sechs Entdecker. Zu diesem Zweck teilt er sein Buch in einen allgemeinen und einen speziellen Teil. Im ersten Teil wird die Geschichte des Periodensystems in drei Abschnitte gegliedert: die Zeit der Vorläufer (1817 – 1862), die Zeit der Entdeckung des Systems (1862 – 1871) und die Zeit der Weiterentwicklung nach 1871. Seine Kernthese ist, daß das Periodensystem von sechs verschiedenen Naturwissenschaftlern zwischen 1862 und 1869 unabhängig voneinander entdeckt worden ist. Der zweite Teil behandelt das Problem der Vorhersage unbekannter Elemente sowie die Stellung der Edelgase und Lanthanoiden. Ferner wird die Frage nach den Grenzen des Periodensystems gestellt und erneut und detaillierter der Prioritätsstreit zwischen Lothar Meyer, John Newlands und Dimitri Mendelejew abgehandelt.

Bezüglich der Vorgeschichte folgt er in wesentlichen Punkten der Version Lothar Meyers und Dimitri Mendelejews, die die Geschichte des Systems mit Johann Wolfgang Döbereiner beginnen lassen und geht dann zu Leopold Gmelin über. So werden Beiträge von Johann Schweigger, Johann Ludwig Meinecke, Johann Ludwig Falckner, Karl Gottlob Kastner und Gustav Tschermak nicht erwähnt. Entschuldigung muß hier angeführt werden, daß Spronsen, wie bereits sein Untertitel andeutet, den Schwerpunkt seiner Ausführungen auf die ersten hundert Jahre nach der Entdeckung legt. Zur Klärung des Problems der verschiedenen Entdecker wären einige weitere Bemerkungen zum Verständnis von „Entdeckung“ wünschenswert. Insgesamt ist Spronsens Buch ein ausgezeichnetes und unverzichtbares Kompendium.

### *1.7.3 Johannes Willem van Spronsen: Hundert Jahre Periodensystem der Elemente*

In diesem Aufsatz<sup>68</sup> zum 100. Jubiläum der Veröffentlichung von Mendelejew faßt Spronsen nach einem kursorischen Abriß der Vorgeschichte drei Aspekte seines Buches ausführlich zusammen. Es sind dies die Gemeinsamkeiten in den Biographien Lothar Meyers und Dimitri Mendelejews, ihre Arbeiten zum Periodensystem der Elemente und ihr Prioritätsstreit um die Entdeckung desselben.

### *1.7.4 Don Rawson: The Process of Discovery*

Diese Arbeit<sup>69</sup> beschäftigt sich lediglich mit der Entwicklung der Gedankengänge Dimitri Mendelejews. Vorläufer werden nur soweit berücksichtigt, als sie ihm bis zu seiner Entdeckung 1869 bekannt waren. Die Veröffentlichung enthält etliche Kopien handschriftlicher Notizen Mendelejews aus dem Frühjahr 1869, die auf die Archivstudien von B. M. Kedrov zurückgehen.

---

<sup>68</sup> Johannes Willem van Spronsen, *Hundert Jahre Periodensystem der Elemente*, NTM (Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin), **6** (1969) S. 13 – 42.

<sup>69</sup> Don Rawson, *The Process of Discovery: Mendeleev and the Periodic Law*, *Annals of science*, **31** (1974) S. 181 – 204.

### 1.7.5 H. Cassebaum: Die Stellung der Arbeiten von J. B. Dumas und A. Strecker

In diesem Aufsatz<sup>70</sup> werden die Arbeiten zu den Regelmäßigkeiten bei Atomgewichtsdifferenzen von Strecker und Dumas resümiert. Die besondere Bedeutung dieser Arbeiten, sowie die von Ernst Lenßen, für die Entdeckung Mendelejews wird geschildert.

---

<sup>70</sup> H. Cassebaum, *Die Stellung der Arbeiten von J. B. Dumas (1800 – 1884) und A. Strecker (1822 – 1871) in der Entwicklung des Periodensystems*, NTM (Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin), **8** (1971) S. 46 – 57.

## Kapitel 2

# Die Bausteine

Alle Bausteine des Periodensystems haben relationalen Charakter, doch werden die Elemente bereits zur Zeit der Entstehung des Periodensystems als Objekte behandelt.

### 2.1 Elemente

Der Begriff des Elements als ein substantielles Prinzip wurde bereits in der Antike geprägt; seine neuzeitliche Anwendung in der Chemie beruht jedoch auf einem pragmatischen Verständnis dieses Begriffes, welches erst im Lauf des 17. und 18. Jahrhunderts entstanden ist. Ein entscheidender Impuls dieser Entwicklung geht von Robert Boyle<sup>71</sup> aus, der die Endprodukte chemischer Analysen als Elemente bezeichnete, ohne jedoch ein Kriterium bezeichnen zu können, mit dessen Hilfe ein solcher elementarer Endpunkt in den möglichen chemischen Umwandlungen hätte erkannt werden können und ohne selbst einen bestimmten Stoff als Element auszuzeichnen. Ein weiterer wichtiger Anstoß findet sich in den Schriften des Abbé de Condillacs, der in seinem Werk *La Logique* äußert, daß die Ursache vieler Fehler in dem Gebrauch ungenügend geklärter Begriffe läge. Daher gebührt der Wissenschaft als ihre vornehmste Aufgabe, die Analyse ihrer natürlichen Grammatik und ihrer Begriffe, der Elemente, welche es zu identifizieren und, entsprechend ihren Relationen zueinander, logisch zu klassifizieren gelte. Diese Auffassungen gehen in Lavoisiers *Traité élémentaire de chimie* von 1789 ein und gewinnen damit weiter an Einfluß. Lavoisier spricht von *substances simples*, wobei er bekennt, daß man nicht sicher sein könne, ob solche einfachen Substanzen nicht doch weiter zerlegt werden könnten; allein die gegenwärtige Grenze chemischer Analyse sei mit ihnen erreicht und sie wären derzeit nicht weiter zerlegbar. Er führt eine Liste von 33 solcher Substanzen in vier Gruppen auf. Die erste Gruppe enthält die Substanzen Licht, Wärme, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, die zu den drei Reichen gehören und Elemente aller Körper genannt werden können.<sup>72</sup> In einer Note von 1792 fügt er ergänzend hinzu, daß nur solche einfachen Substanzen als Elemente anzusehen sind, die hinreichend in der Natur vorkommen und konstituierende Prinzipien einer großen

---

<sup>71</sup> Auch Joachim Jungius (1587 – 1657) hat eine ähnliche Ansicht vertreten, ohne jedoch entsprechende Aufmerksamkeit zu erreichen.

<sup>72</sup> Henry Guerlac, *Lavoisier*, in: C. C. Gillispie (Ed. In chief), *Dictionary of Scientific Biography*, Charles Scribner's Sons, New York 1973, Bd. VIII, S. 66 – 91, S. 81.

Zahl von Körpern sind. Gold ist ein einfacher Körper, aber kein Element.<sup>73</sup> Lavoisier, der in diesen Dingen noch von den Ansichten des Paracelsus beeinflusst war, strebte eine Synthese der prinzipiellen und der pragmatischen Auffassung des Elementbegriffs an. Seine Nachfolger hielten sich an die im *Traité* betonte pragmatische Auffassung des Elementbegriffs als eines chemisch nicht zerlegbaren Stoffes. Streng genommen erlauben chemische Methoden auch keine weitergehende Festlegung. Allein Gewöhnung und jene Evidenz aus der Nutzung physikalischer Methoden haben diese, für die Chemie hinreichende Auffassung in den Hintergrund treten lassen. Statt dessen wird ein Element heute mit Atomen einer Kernladungszahl identifiziert.

Getreu den Ansichten des Abbé de Condillac wird gleichzeitig von Antoine de Lavoisier und seinen Mitstreitern Guyton de Morveau, Claude Louis Berthollet und Antoine Francois de Fourcroy die gesamte alte, auf sinnlichen Qualitäten und Trivialnamen beruhende, chemische Nomenklatur verworfen und durch ein rationalistisches System, die *Méthode de nomenclature chimique* von 1787 ersetzt, welches additiv auf die Elemente baut und Ursprung der modernen Nomenklatur wird.<sup>74</sup> Ergänzend wird von zwei weiteren Mitarbeitern, Pierre-Auguste Adet und Jean-Henri Hassenfratz ein passendes chemisches Symbolsystem entworfen, welches sich jedoch nicht durchsetzen konnte.<sup>75</sup> Die chemische Revolution ist begleitet von einer systematischen und geplanten Revolution der chemischen Sprache.

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts waren nur etwa 30 Elemente bekannt. Danach stieg ihre Zahl, mehr sprunghaft als kontinuierlich, und meist im Gefolge methodischer Innovationen an. So wurden in den Jahren 1807 und 1808 insgesamt sechs Alkali- und Erdalkalimetalle elektrolytisch isoliert. Die Untersuchung der schwedischen Monazitsande führte ebenso zu einer Folge neuer Elemente, wie die Einführung der Spektralanalyse, der Luftverflüssigung und die Entdeckung der Radioaktivität.

In der Zeit zwischen der ersten Veröffentlichung von Triaden durch Döbereiner im Jahre 1817 bis zu den Veröffentlichungen Mendelejews 1869 und 1872, d. h. im für die Entwicklung des Periodensystems relevanten Zeitraum, steigt die Zahl der bekannten Elemente beträchtlich an. Im Jahre 1817 werden Lithium, Selen und Cadmium gefunden, und die Zahl der bekannten Elemente erhöht sich auf 47. Es folgen 1823 die Isolierung des Siliziums und bis 1827 Brom und Aluminium, 1828 Yttrium, Beryllium und Thorium, zu denen sich 1830 noch Vanadium gesellt. In die Jahre 1839 bis 1844 fallen, Cer, Didym, Erbium und Terbium, die von Mosander aus den Monazitsanden bei Ytterby isoliert werden, sowie Ruthenium und Niobium. Die folgenden Jahre verlaufen ruhiger. Das 1850 beschriebene Aridium<sup>76</sup> erweist sich 1853 als verunreinigtes Eisen<sup>77</sup>. Das 1863 gefundene Wasium<sup>78</sup> wird bereits nach einem

---

<sup>73</sup> Ebenda, S. 81.

<sup>74</sup> Maurice P. Crosland, *Historical Studies in the Language of Chemistry*, Heinemann Ltd, London 1962, S. 168 – 171.

<sup>75</sup> Ebenda, S. 245 – 255.

<sup>76</sup> C. Ullgren, *Aridium, ein wahrscheinlich neues Metall*, *Annalen der Chemie*, **76** (1850) S. 239.

<sup>77</sup> J. F. Bahr, *Ueber das muthmasslich neue Metall Aridium*, *Journal für praktische Chem.* **60** (1853) S.

32

<sup>78</sup> J. F. Bahr, *Ueber ein neues Metalloxyd*, *Annalen der Physik* (Poggendorff), **119** (1863) S. 580.

knappen Jahr zurückgezogen; es hatte sich entweder um Thorium<sup>79</sup> oder ein Gemisch seltener Erden gehandelt<sup>80</sup>. Zu Beginn der 1860er Jahre, also zur Zeit der ersten Periodensysteme, werden in rascher Folge vier weitere Elemente entdeckt. Damit steigt die Anzahl der Elemente auf 63. Rubidium und Cäsium werden 1860 bzw. 1861 durch die neue Methode der Flamm-spektroskopie entdeckt.<sup>81</sup> Im gleichen Jahr folgt das Thallium<sup>82</sup> und 1863 auf gleiche Weise das Indium. Bis 1876 (Gallium) wird dann kein weiteres Element mehr entdeckt. Ein Element, Didym wird 1885 als ein Gemisch von zwei unbekanntem Elementen, Neodym und Praseodym erkannt. Zu Ende des Jahrhunderts ist die Anzahl der bekannten Elemente auf 80 angewachsen.

Wenn in der Chemie des 19. Jahrhunderts von Elementen die Rede ist, muß zwischen zwei Auffassungen unterschieden werden. Die erste ist die Auffassung von Elementen als einfachen Körpern, die zweite die von Elementen als Konstituenten der Verbindungen. Mendelejew, der seine umfangreiche Abhandlung über das Periodensystem mit dieser Unterscheidung beginnt, gibt ein Beispiel. Wenn wir von Kohle, Graphit oder Diamant sprechen meinen wir den *einfachen Körper*, das elementare Element. „Kohlenstoff“ bezeichne dagegen das *Element* als *Atom* als „materiellen Bestandtheil der einfachen und zusammengesetzten Körper“.<sup>83</sup> Für die chemische Klassifikation ist das letztere entscheidend. Gustav Tschermak spricht 1859 von „unorganischen Radicalen“, die er von „sogenannten Elemente[n] im freien Zustande“ unterscheidet und von denen er annimmt, daß sie zusammengesetzt seien und eine homologe Reihe bildeten.<sup>84</sup> Die Bezeichnungen Element und einfacher Körper werden dagegen bei Lavoisier und den meisten Chemikern des 19. Jahrhunderts synonym verwendet, auch wenn einige, z. B. Odling, genau zu differenzieren wußten.<sup>85</sup>

Vor der Etablierung des Elementbegriffs beruhten Systematiken auf sinnlichen Qualitäten und gliederten die Chemie taxonomisch, wohingegen das Periodensystem und seine direkten Vorläufer auf den Elementen basierende Systeme sind.

## 2.2 Freie Plätze als Elementvariablen und das Beispiel Protactinium

Gerade die rasche Folge neuer Elemente zu Beginn der 1860er Jahre hat Wissenschaftler zu der Ansicht geführt, daß ein System der Elemente auch Raum für die

---

<sup>79</sup> J. F. Bahr, *Ueber die wahrscheinliche Identität des Wasiums mit Thorium*, *Annalen der Chemie*, **132** (1864) S. 227 – 233.

<sup>80</sup> M. J. Nicklès, *De la non-existence du wasium comme corps simple*, *Comptes rendus*, **57** (1864), S. 740.

<sup>81</sup> R. Bunsen, *Ueber Cäsium und Rubidium*, *Annalen der Chemie*, **119** (1861) S. 107 – 114.

<sup>82</sup> A. Lamy, *Histoire Des Corps Simples*, *Comptes rendus*, **54** (1861) S. 1255f.

<sup>83</sup> Dimitrii Mendelejew, *Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente*, *Annalen der Chemie*, Supplementband VIII (1872) S. 133f.

<sup>84</sup> Gustav Tschermak, *Über den Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution und dem relativen Volumen bei flüssigen Verbindungen*, 7. Sitzung, 3. März 1859, *Sitzungsberichte der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Classe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften*, **35** (1859) S. 62.

<sup>85</sup> J. W. van Spronsen, *The Periodic System of Chemical Elements*, Elsevier, Amsterdam 1969, S. 59.

Einordnung noch unbekannter Elemente lassen müsse. Dementsprechend hatte George Carey Foster das der Royal Society von John Newlands vorgeschlagene Oktavengesetz abgelehnt, weil es keine freien Plätze für neue Elemente enthielt und hatte dazu auf die Beispiele der erst kürzlich entdeckten neuen Elemente verwiesen.<sup>86</sup> Die freien Plätze können als Elementvariablen aufgefaßt werden, da es sich nicht um Lücken oder noch nicht existierende Elemente, sondern um Platzhalter für konzipierte, aber noch nicht aufgefundene Elemente handelt. Konzipiert sind sie durch eine Position in einem deduktiven, repräsentationalen System, wie dem Periodensystem oder einem seiner Vorläufer. Es werden ihnen bestimmte Eigenschaften zu- und andere abgesprochen, die wiederum ihre Auffindung erleichtern, und es können möglicherweise bereits Angaben über ihre Anzahl gemacht werden; dies wurde allerdings erst nach der Bestimmung von Kernladungszahlen möglich. So folgerte Henry Moseley 1913 aus den Frequenzen der k-Röntgenlinien der Elemente, daß zwischen Aluminium (13) und Gold (79) genau drei freie Plätze liegen, die zu den Ordnungszahlen 43, 61 und 75 gehörten. Die Vorhersage der Eigenschaften erfolgt im chemischen Periodensystem durch Inter- und Extrapolation innerhalb einer Gruppe und einer Reihe. Im quantenmechanischen Periodensystem ist durch geeignete Näherungen<sup>87</sup> eine Berechnung der Energieniveaus möglich<sup>88</sup>.

Tatsächlich enthalten einige Systeme aus der Phase der Entwicklung des Periodensystems, etwa die von Tschermak, die frühen Versuche von Newlands und die Systeme von Odling, Meyer und Mendelejew<sup>89</sup> solche Leerstellen. Mendelejew hat eine Reihe von Voraussagen über die Eigenschaften dieser „Elemente“ gemacht. Ein interessantes Beispiel für die Entwicklung einer solchen Variablen ist die Geschichte des Protactiniums. Dieses erscheint zum ersten Mal als Leerstelle rechts von Niob und Tantal zwischen Uran und Thorium in der letzten Spalte des Mendelejew'schen Periodensystems,<sup>90</sup> und im Text dieser Arbeit präzisiert Mendelejew:

So muß das nach Th kommende Element (zwölfte Reihe) mit dem Atomgewicht von ungefähr 235 selbst in der Oxydform  $R^2O^5$  basische Eigenschaften besitzen.<sup>91</sup>

[...] Eine dritte freie Stelle ist Gruppe V, Reihe 12 zwischen Th = 231 und U = 240 für ein Element, welches  $R^2O^5$  liefert, ein Atomgewicht von ungefähr 235 hat; daraus folgt ein Äquivalent von ungefähr 49. Auf diese Stelle gehört schwerlich eins von den beiden

<sup>86</sup> Unbekannt, *Proceedings of Societies, Chemical Society, Thursday, March 1.*, Chemical News, **13** (March 9, 1866) S. 113.

<sup>87</sup> Nur für elementaren Wasserstoff als Ein-Elektronen-System kann eine exakte Lösung der Schrödingergleichung durchgeführt werden. Eine solche Rechnung erfolgte erstmals 1927 durch Heitler und London. Dabei wird die Gleichung in einen von der Radialkoordinate und einen von den Winkelkoordinaten abhängigen Teil separiert. Die Resultate aus der winkelabhängigen Lösung für das Wasserstoffatom sind Grundlage aller weiteren Näherungsrechnungen und der Orbitaltheorie.

<sup>88</sup> Diese Möglichkeiten sind für das Periodensystem nie von praktischem Interesse gewesen, da die Lücken des Periodensystem bereits geschlossen waren als die Rechnungen möglich wurden.

<sup>89</sup> Die Systeme von Newlands und Mendelejew sind im Anhang wiedergegeben.

<sup>90</sup> Die erste Veröffentlichung erfolgte 1869 in einer Mitteilung an die Russische chemische Gesellschaft (Russ. chem. Ges. 1, 60.) und erschien im gleichen Jahr in einer Zusammenfassung in der Zeitschrift für Chemie. D. Mendelejew, *Ueber die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente*, Zeitschrift für Chemie, **12** (1869) S. 405. 1872 erschien die umfangreichere Darstellung mit Angaben über fehlende Elemente und ihre Eigenschaften in den Annalen der Chemie. D. Mendelejew, *Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente*, Supplementband VIII, S. 133 - 229. Die Darstellung des Periodensystems findet sich dort auf S. 149.

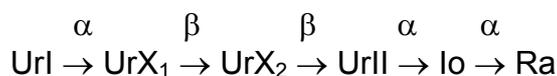
<sup>91</sup> Ebenda, S. 172.

Metallen, weil das Äquivalent zu hoch ist und weil das hierher gehörige Oxyd verhältnismäßig schwach basische Eigenschaften, schwächer als in  $\text{ThO}^2$  und stärker als in  $\text{UO}^3$  ausgedrückt besitzen muß; während die Oxyde von La und Di deutlich ausgeprägte basische Eigenschaften zeigen und selbst geglüht sich in schwachen Säuren lösen. Die hierher gehörigen Oxyde und Metalle müssen in Übereinstimmung mit den Atomanalogen ein hohes spec. Gewicht besitzen, während das spec. Gewicht von La- und Di-Oxyd ungefähr 6,5 ist.<sup>92</sup>

[...] Am meisten Interesse dürfte die Entdeckung folgender Elemente bieten: Eka- und Dwicäsium, Ec = 175, Dc = 220, Ekaniobium En = 146, **Ekatantal Et = 235** und die Analoga von Mangan z. B. Ekamangan Em = 100, Trimangan Tm = 190.<sup>93</sup>

Dies sind die ersten Hinweise auf Protactinium (hier noch Ekatantal). Die Basizität und die Stöchiometrie des Oxids, die hohe Dichte und die ungefähre Masse sollten sich als richtig erweisen, ebenso die Position zwischen Thorium und Uran. Die Stellung im Periodensystem unterhalb von Tantal bedurfte nach der Integration der seltenen Erden ins Periodensystem einer Korrektur. Es ist nicht klar, ob es in den folgenden 40 Jahren Versuche gegeben hat, Ekatantal aus Kolumbit oder Tantalit, den typischen Mineralen des Tantal, zu isolieren; es wäre nicht unwahrscheinlich. Da diese Versuche aber samt und sonders scheitern mußten,<sup>94</sup> sind sie, wenn es sie gab, niemals publiziert worden.

Bald nach der Entdeckung der Radioaktivität im Jahre 1896 erscheint Protactinium erneut als Variable in einem Schema, der Uranzerfallsreihe. Alexander Smith Russell hatte in dieses Zerfallsschema 1913 ein hypothetisches Glied ( $\text{UrX}_2$ ) eingefügt, das von Frederick Soddy noch im gleichen Jahr als Ekatantal identifiziert wurde.<sup>95</sup>



Damit mußte das Element 91 ein instabiles Zerfallsprodukt des Uran sein, das, wenn überhaupt, nur aus Uranmineralen gewonnen werden konnte. Aufgrund der vermuteten Ähnlichkeit mit Tantal entwickelten Otto Hahn und Liese Meitner 1917 eine Vorschrift zu Abtrennung von - wie sie es jetzt nannten - Protactinium<sup>96</sup>. Damit ließen sich Spuren von Protactinium in Tantal abtrennen; genug um ein charakteristisches Strahlungssignal zu erzeugen. Die Abtrennung quantitativer Mengen gelang nicht.

Erst zehn Jahre später gelingt es einem Mitarbeiter von Hahn und Meitner – Aristid von Grosse – Protactinium(V)oxid, unter Rekurs auf die von Mendelejew vorhergesagte Basizität dieses Oxids (im Unterschied zum entsprechenden Oxid des Tantals), aus 200 Kg Pechblende Rückständen der Urangewinnung, zu isolieren. Zu diesem Zeitpunkt hatte sich auch das Periodensystem soweit verändert, daß Protactinium seinen Platz nicht mehr unter Tantal sondern unter Praseodym fand.

<sup>92</sup> Ebenda, S. 191.

<sup>93</sup> Ebenda, S. 205. Eigene Hervorhebung.

<sup>94</sup> Alle Isotope des Protactinium sind instabil, das langlebigste ist mit 32800 Jahren Halbwertszeit <sup>231</sup>Pa.

<sup>95</sup> Heute unterscheidet man die Uran-Actinium und die Uran-Radium Zerfallsreihe. Nur in der ersteren kommt mit <sup>231</sup>Pa ein langlebiges Isotop des Protactinium vor.

<sup>96</sup> Dieser Trennungsgang und die näheren Umstände können aus Otto Krätz, *Die Erstisolierung des Protactiniums und seine Bedeutung für die Geschichte des Periodensystems*, Rete Bd. 2 (1974) 269 - 283, entnommen werden.

Es ist angesichts der Entwicklung schwer zu entscheiden, was als Datum der Entdeckung des Protactiniums gelten soll. In Frage kommen die Feststellung Mendelejews, daß Thorium und Uran nicht aufeinander folgen und seine Beschreibung des fehlenden Elements, die Beobachtung Soddis, daß aus UrX-Präparaten langsam, d. h. über eine langlebige Zwischensubstanz, Actinium gebildet wird (1913). Der Trennungsgang von Hahn und Meitner, sowie das erste gemessene  $\alpha$ -Signal des radioaktiven Elements (1918), die Isolierung der ersten Protactiniumverbindung (1927) und des ersten Protactiniummetalls (1934)<sup>97</sup>. Protactinium gewinnt nur zögerlich innerhalb einer Repräsentationsbeziehung feste Gestalt. Von einer Entdeckung im Sinne von „vorfinden“ kann man nicht sprechen. Sie verläuft eher im Sinne der Entwicklung eines Substanzbegriffs bei Cassirer: Eine Reihe von Relationen werden unter einem Begriff zusammengefaßt und systematisiert. Die benötigten Trennungsgänge sind komplex. Auch der Nachweis der radioaktiven Strahlung des Protactiniums ist aufgrund der Untergrundstrahlung nicht trivial und die radioaktive Strahlung selbst ist auch erst spät, nämlich 1895 entdeckt worden. Protactinium hätte kaum zufällig oder wenn, dann erst sehr viel später aufgrund seiner Strahlung gefunden werden können und selbst dann wäre eine symbolische Konstruktion – die passende Einordnung in ein System – notwendig geworden, um dem Signal eine über das Zufällige hinausgehende Bedeutung zu verleihen. Der Trennungsgang, der empirische Nachweis und die Isolierung des Protactinium bilden insofern eine Einheit mit den theoretischen Konstrukten. Andererseits hätten die Vorhersagen von Medelejew, Russell und Soddy ohne die Isolierung des Protactiniums nicht mehr weiterentwickelt werden können.

Die Präzision der Mendelejew'schen Voraussagen wird in den Lehrbüchern der Chemie gepriesen. Dabei wird übersehen, daß sich einige dieser Voraussagen nicht oder in gänzlich anderer Weise erfüllten und daß Mendelejews eigene Versuche, die postulierten Elemente anhand der vorausgesagten Eigenschaften aufzufinden, die aus Briefen von Mendelejew selbst und von seinem Petersburger Kollegen Beilstein an Erlenmeyer bekannt sind, fehlschlügen.<sup>98</sup> Deduktion hat in der Chemie mehr noch als in der Physik einen spekulativen Charakter. Mendelejews Vorhersagen sind nirgendwo mathematische Herleitungen, sondern dort, wo er am meisten bewundert wird eine Mischung aus Extrapolation, Interpolation und vorsichtiger Spekulation. Seine Annahme, daß die Zahl der chemischen Elemente begrenzt sei, wird zwar heute als richtig gefeiert, war aber spekulativ. Seine Vorhersagen über die zu ändernden Atomgewichte von Jod und Tellur erwiesen sich als unzutreffend. Weitere Spekulationen über das spätere Protactinium ohne experimentellen Rückhalt hätten in die Irre führen müssen.

Andererseits wäre die experimentelle Suche nach Protactinium ohne geeignete Theorie aussichtslos gewesen. Protactinium liegt nicht wie gediegen Gold an der Biegung eines arktischen Flusses. Es hat keine vorgegebene Form und kein be-

---

<sup>97</sup> Ebenso wie die Reduktion des Entdeckungsprozesses auf ein punktuelles, raumzeitliches Ereignis, ist natürlich auch die Zuschreibung der Entdeckung an einen oder einige wenige kooperierende Entdecker äußerst fragwürdig und dem diskursiven Verlauf des Prozesses meist wenig angemessen.

<sup>98</sup> Otto Krätz, *Beilstein – Erlenmeyer, Briefe zur Geschichte der chemischen Dokumentation und des chemischen Zeitschriftenwesens*, Werner Fritsch Verlag, München 1972, S. 29f.

stimmtes Äußeres. Verglichen mit Gold ist es extrem selten und es unterliegt einem ständigen Prozeß des Werdens und Vergehens, der für eine äußerst feine, fast gleichmäßige Verteilung der raren Atome sorgt. Wie sollte man einen solchen Gegenstand finden, ohne zu wissen, wo und wonach man zu suchen hat.

In Anlehnung an Kants berühmtes Diktum läßt sich sagen, Deduktionen ohne experimentellen Halt sind leer, Induktionen ohne theoretisches Fundament blind. Beide zusammen erhalten ihre Kraft aus einer Wechselbeziehung, aus der adjungierten Situation zweier Repräsentationen unterschiedlichen Charakters.

Mit der Reservierung einer freien Stelle im Periodensystem ist gewissermaßen ein erster Schritt zur Entdeckung eines Elementes getan, und die Positionierung ist bereits eine Aussage über die Eigenschaften dieser Variablen.

## 2.3 Subatomare Strukturen, Kernladung und Elektronen

Die physikalische Bearbeitung des Periodensystems nimmt ihren Ausgang nicht an Atomen als unteilbaren Einheiten oder an Molekülen, sondern an subatomaren Strukturen; die Unteilbarkeit der Atome ist eine Eigenschaft chemischer Kontexte. Da die historische Entwicklung der atomaren Strukturen nicht zur Geschichte der Chemie gehört, kann sie hier nur cursorisch skizziert werden.

Die Entdeckung, daß Atome elektrische Ladung tragen, reicht bis an den Anfang des 19. Jahrhundert zurück. 1834 hatte Michael Faraday gezeigt, daß die elektrischen Ladungen unterschiedlicher Ionen in ganzzahligen Verhältnissen zueinander stehen, was die Annahme von Ladungsatomen in Analogie zu den Dalton'schen Atomen nahelegen mußte. Bei Experimenten zur Gasentladung war bereits 1859 von Eugen Goldstein die später als Kathodenstrahlung bezeichnete Erscheinung beobachtet worden. 1869 hatte man ihre magnetische Ablenkbarkeit, zwei Jahre später ihre negative elektrische Ladung und 7 Jahre später ihre Ablenkbarkeit durch elektrische Felder erkannt. William Crookes etablierte 1879 ihre korpuskulare Natur. Das positive Gegenstück der Kathodenstrahlen, die Kanalstrahlen waren 1886 beschrieben worden. Die Eigenschaften der Kathodenstrahlteilchen wurden 1897 durch die Arbeiten von Joseph John Thomson bestätigt, der nebst einigen anderen Wissenschaftlern ihre Masse als  $\frac{1}{2000}$  der Masse des Wasserstoffatoms bestimmte. Erste Versuche auch die Ladung des Elektrons über die Loschmidt'sche Zahl zu ermitteln ergaben Werte die sich später als etwas zu gering erwiesen. Erfolgreicher war die Messung durch den Millikan-Versuch von 1913 nach der Methode von Albert Ehrenhaft.

Entscheidend für die Aufklärung der atomaren Struktur sind die Jahre 1895 und 1896, in denen zuerst von Wilhelm Conrad Röntgen die nach ihm benannten Strahlen und dann von Henri Becquerel die Radioaktivität entdeckt wurden; beides wichtige Instrumente für die weiteren Untersuchungen. Ernest Rutherford erklärte 1911 die Streuung von  $\alpha$ -Partikeln an einer dünnen Goldfolie durch die Annahme eines sehr kleinen Kerns, in dem fast die gesamte Masse des Atoms und die positive Ladung konzentriert sei. Unmittelbar darauf wurde von Jan Atram van den Broek erstmals auf den Zusammenhang von Kernladung und Periodensystem hingewiesen und 1913

---

von Henry Moseley eine Methode zur Messung der Kernladungszahl aus dem Röntgenspektrum präsentiert. Der noch fehlende Kernbaustein, das Neutron, wurde erst 1932 durch James Chadwick entdeckt.

## **Kapitel 3**

# **Relationen zwischen einzelnen Elementen**

### 3.1 Atomgewichte

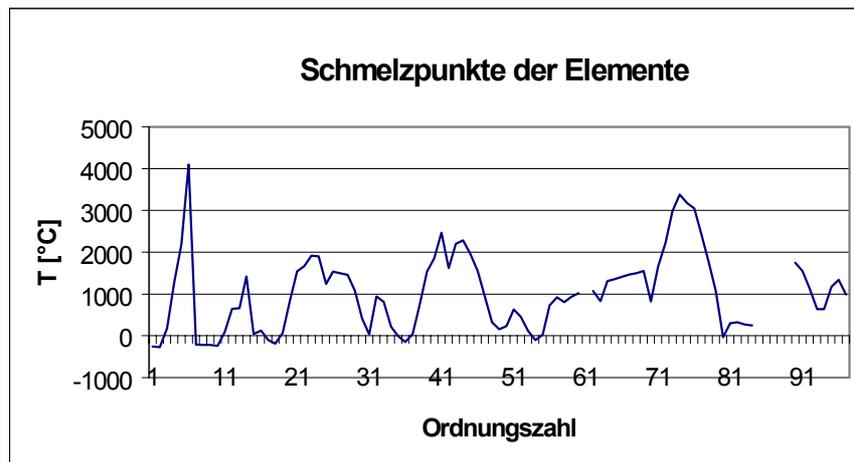
#### *3.1.1 Das Atomgewicht und seine Bedeutung aus moderner Sicht*

Das Periodensystem ist eine Anordnung von Elementen nach deren Eigenschaften. Das setzt voraus, daß alle Elemente mindestens eine wesentliche Eigenschaft gemein haben müssen, nach der sie in Beziehung zueinander gesetzt, verglichen und geordnet werden können. Solche allgemeinen Eigenschaften der Materie sind per Konvention physikalische Eigenschaften. Gleichzeitig muß diese Eigenschaft chemisch relevant sein, und wenn eine eindeutige Zuordnung erfolgen soll, so muß sie zugleich auf einer Skala numerisch repräsentierbar sein.

Eine der wesentlichen Voraussetzungen für ein Periodensystem ist danach die Konstruktion chemisch relevanter, numerisch, physikalischer Eigenschaften von Materie. Es bietet sich an, hier von Konstruktion zu sprechen, da solche Eigenschaften ganz augenscheinlich nicht, wie etwa die Farbe auf der Oberfläche der Dinge liegen. Chemische Eigenschaften und dazu zählt zu dieser Zeit auch das Atomgewicht treten nur in Zusammenhang mit chemischen Vorgängen auf, sind daher Relationen zwischen Stoffen. Ebenso wenig kann man die Mehrzahl der Elemente im einfachen Sinne des Wortes „finden“. Solche Dinge und Eigenschaften sind keineswegs so natürlich, wie sie uns durch lebenslängliche Vertrautheit erscheinen. Selbst die üblichen physikalischen Eigenschaften der Materie, wie etwa Schmelzpunkt und Siedepunkt, unterscheiden sich noch Grundlegend vom Atomgewicht, das man in dieser Hinsicht als ein Konstrukt noch höherer Ordnung bezeichnen könnte.

Aus heutiger Sicht läßt sich physikalisch erklären, daß das Atomgewicht eine – mit nur vier Ausnahmen – beinahe monoton wachsende Relation der Kernladungszahl ist und somit eine quasi physikalische Größe. Da das Gewicht der Elektronenhülle vernachlässigt werden kann, ist das Atomgewicht allein vom Kern des Atoms abhängig. Andere Größen, wie z. B. die Valenz, die zweite entscheidende Größe des Periodensystems, sind Funktionen der elektronischen Hülle und erben deren geschichtete Schalenstruktur als Periodizität. Zwar wird heute auch für den Atomkern ein Schalenaufbau angenommen, doch tritt dieser chemisch nicht in Erscheinung. „Klassische“ Eigenschaften, wie Schmelzpunkte, Siedepunkte und Dichten der Elemente sind in unterschiedlichem Maße von den nuklearen und elektronischen Struk-

turen der Atome abhängig; daher sind sie für eine Systematisierung wenig geeignet. Die Auftragung der Schmelzpunkte der Elemente zeigt die Konsequenz: Die Schmelzpunkte sind zwar mit der fortlaufenden Ordnungszahl korreliert und man kann die einzelnen Perioden sehr gut erkennen, doch ist die Beziehung innerhalb jeder Periode eine andere. So gesehen ist das Periodensystem der Elemente eine Auftragung des in chemischer Hinsicht linearen Kernaufbaus gegen den periodischen Aufbau der Elektronenhülle.



**Abb. 1:** Schmelzpunkte der Elemente. Die Perioden sind gut erkennbar. Sie reichen jeweils vom ersten bis zum zweiten Wert in der Klammer: 1. (1, 2); 2. (3 – 8); 3. (9 – 16); 4. (17 – 34); 5. (35 – 52); 6. (53 – 84); 7. (85 – 116).

### 3.1.2 Das Atomgewicht und seine Bedeutung für das 19. Jahrhundert

Auch für die Chemiker des 19. Jahrhunderts unterschied sich das Atomgewicht von den üblichen physikalischen Größen: Es war eine zentrale, rein chemische Größe, die bestimmte Gewichtszusammenhänge bei chemischen Reaktionen widerspiegelte. Im Rückblick erscheint dieses Konzept aus verschiedenen Gründen als eine entscheidende Triebkraft des chemischen Fortschritts in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts.

Waren einmal alle Atomgewichte hinreichend genau bestimmt, was spätestens 1818 der Fall war, nachdem Jöns Jacob Berzelius die Atomgewichte von 45 der 49 bekannten Elemente bestimmt hatte<sup>99</sup>, konnte bei jeder Verbindung aus der Analyse der prozentualen Anteile der Elemente mittels Dreisatz die atomare Zusammensetzung errechnet werden.

Mittels der Atomgewichte lässt sich nach dem Dreisatz berechnen, welche Mengen an Ausgangssubstanzen für die Synthese einer Verbindung mit vorgegebener atomarer Zusammensetzung erforderlich sind. Es entsteht auf diese Weise ein relationales Netzwerk zwischen allen untersuchten Verbindungen, welches nur weniger

<sup>99</sup> Henry M. Leicester, *Berzelius*, Dictionary of scientific Biography, Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Bd. II, S. 93. Berzelius hatte bereits 1814 seine erste Atomgewichtstabelle vorgelegt.

geeigneter Konventionen bedurfte um die später mit Hilfe von Massenspektrometern etablierte physikalische Masse der Bausteine der Materie vorwegzunehmen.

Das Gesetz von Dulong und Petit von 1819 besagt, daß das Produkt aus dem Atomgewicht und der Molwärme der Elemente eine Konstante ist. „Dieses Gesetz ist ein Ausdruck für den einzigen Zusammenhang, welcher zwischen einer allgemeineren physikalischen Eigenschaft und dem Atomgewicht nachgewiesen ist.“<sup>100</sup> Vielen Chemikern erschien dieses Gesetz, das heute den Rang einer Regel hat, als ein erstes, allgemeines, chemisches Naturgesetz. Es bedurfte zu seiner Entdeckung und Bestätigung möglichst genau bestimmter Atomgewichte. Umgekehrt konnte es im Falle zweifelhafter relativer Atomgewichte hinzugezogen werden, um eine geeignete Festlegung zu treffen, wie auch der Isomorphismus.

William Prout, ein in London praktizierender Physiologe und Chemiker hatte 1816 in einem ursprünglich anonym erschienen Aufsatz die These aufgestellt, daß alle Elemente aus einer unterschiedlichen Anzahl von Wasserstoffatomen aufgebaut seien, und daß daher die Atomgewichte der Elemente ganzzahlige Multiple des Wasserstoffatomgewichts seien.<sup>101</sup> Ähnliche Hypothesen, inspiriert möglicherweise durch die pythagoräischen Spekulationen Jeremias Benjamin Richters und genährt durch die neuen alle Stoffe numerisch umfassenden Äquivalente, werden auch auf dem Kontinent geäußert, etwa von Johann Salomo Christoph Schweigger (1814) und von Johann Ludwig Meinecke (1818).<sup>102</sup> Meinecke behauptet, ähnliche Berechnungen wie Prout bereits 1816 in einem längeren Aufsatz publiziert zu haben<sup>103</sup> und beansprucht gleiche Priorität. Ausgangspunkt seiner und vermutlich auch der Arbeit Prouts seien die seinerzeit veröffentlichten, sehr exakten Volumenbestimmungen Gay-Lussacs gewesen und im übrigen sei auch John Dalton schon längstens davon überzeugt, daß alle stöchiometrischen Werte durch den Wasserstoff teilbar seien.<sup>104</sup> Prout modifizierte seine These in einem zweiten Aufsatz von 1831 dahingehend, daß die Grundeinheit der Materie auch halbe oder viertel Wasserstoffgewichte sein könnten, womit er den Atomgewichten von Chlor und Kupfer Rechnung trug, deren Werte in etwa Vielfache des halben Wasserstoffwertes sind (ca. 35,5 und 63,5). Die hinter dieser Hypothese stehende Idee einer einzigen, einheitlichen Materie entfaltete eine bedeutende Anziehungskraft und spaltete zahlreiche Chemiker des 19. Jahrhunderts in Gegner – Empiristen und Positivisten, wie Berzelius, Stas und Mendelejew – und Befürworter, wie Dumas, Marignac, Gmelin, De Chancourtois und Meyer. Um diese These zu bestätigen bzw. zu widerlegen nahmen besonders Jean-Baptiste Dumas, Jean Charles Marignac und Jean Stas große Anstrengungen in Kauf, um äußerst korrekte Atomgewichte zu bestimmen. Anders als bei den übermä-

<sup>100</sup> B. C. Brodie, *Über das Atomgewicht des Graphit*, *Annalen der Chemie*, **114** (1860) S. 22.

<sup>101</sup> William Prout, *On the Relation Between Specific Gravities of Bodies in the Gaseous State and the Weights of Their Atoms*, *Annals of Philosophy*, **7** (1816) S. 111 - 113.

<sup>102</sup> Otto Krätz, *Zur Frühgeschichte des Periodensystems*, *Reze*, **1** (1972) S. 150 – 152.

Johann Salomo Christoph Schweigger, *Über Weltmagnetismus u. Weltharmonie*, *Journal für Chemie und Physik*, **10** (1814) S. 1 – 90.

Johann Ludwig Meinecke, *Ueber die Dichtigkeit der elastisch-flüssigen Körper im Verhältnis zu ihren Stöchiometrischen Werthen*, *Journal für Chemie und Physik*, **22** (1818) S. 137.

<sup>103</sup> Johann Ludwig Meinecke, *Trommelsdorffs Journal*, **25** (1816) S. 1 – 157.

<sup>104</sup> Johann Ludwig Meinecke, *Ueber den stöchiometrischen Werth der Körper, als ein Element ihrer Anziehung*, *Journal für Chemie und Physik*, **27** (1819) S. 46f.

ßig zahlreichen Analysen aller Art, welche die chemischen Journale des 19. Jahrhunderts füllen, findet in diesem Bereich eine stetige Kontrolle, ein Wettbewerb der Präzision mit stetig einander überbietenden Resultaten statt, der die analytische Chemie jener Zeit enorm beflügelte.

Die chemische Bestimmung der Atomgewichte erforderte die Kenntnis der stöchiometrischen Zusammensetzungen der Verbindungen. Hierfür waren die Resultate der organischen Chemie, die ersten Hypothesen über die Art der chemischen Bindung, Radikaltheorie, Typentheorie und die Entwicklung des Valenzkonzeptes entscheidend.

Im 19. Jahrhundert orientieren sich die meisten Versuche, die bekannten Elemente systematisch zu klassifizieren an den Atomgewichten. Bereits die Prout'sche Hypothese kann als ein derartiger Versuch betrachtet werden. Ihm folgen Döbereiners Triaden, die Systeme von Dumas und Pettenkofer und schließlich die Periodensysteme.

Praktische Anwendung und Entwicklung des Atomgewichts durchdringen, wie diese Punkte eindrücklich zeigen, weite Bereiche der allgemeinen, analytischen, organischen und anorganischen Chemie des 19. Jahrhunderts.

### 3.1.3 Entstehung des Atom- bzw. Äquivalentgewichtskonzepts

Wilhelm Homberg war möglicherweise der erste, der 1699 bei der Neutralisation von Kaliumcarbonatlösungen mit unterschiedlichen Säuren beobachtete, daß eine bestimmte Menge Kaliumcarbonat bestimmter Säuremengen bedurfte und bestimmte Mengen Kalisalze lieferte. Francois Geoffroy führte hierfür 1718 den Begriff der Affinität ein. Carl Friedrich Wenzel und Jeremia Benjamin Richter stellten genaue und umfangreiche Untersuchungen über die Reaktionsverhältnisse von Säuren und Basen an.<sup>105</sup> Richters Königsberger Dissertation *De Usu Matheseos in Chemia* von 1789 ist eine Replik auf Kants Behauptung, die Chemie sei keine Wissenschaft.<sup>106</sup> Richter machte sich die Ansicht, daß Wissenschaft nur sein könne, was mathematisch faßbar sei, zu eigen und suchte jede seiner Beobachtungen als Reihe darzustellen.<sup>107</sup> Diese Arbeiten sollten später von Jöns Jacob Berzelius eingehend gewürdigt werden.

Joseph Louis Proust schloß 1794 in einer Arbeit über das Berliner Blau, von den bestimmten Mengenverhältnissen auf das Gesetz der konstanten Proportionen, daß nämlich Elemente sich nur in bestimmten ganzzahligen Verhältnissen miteinander verbinden. Und verteidigte diese Ansicht in einer berühmt gewordenen, mehrjährigen Kontroverse gegen Pierre Berthollet. Ähnliche Gedanken wurden von Robert Dossie (1759), G. F. Venel (1765), L. B. Guyton de Morveau (1786), und Thomas Thomson (1801) vertreten, und einige bedeutende Mineralogen hatten aus der Zusammenset-

---

<sup>105</sup> J. W. van Spronsen, *The Periodic System of chemical Elements*, Elsevier, Amsterdam 1969, S. 32f.

<sup>106</sup> Immanuel Kant, *Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft* (1786), zitiert nach: Kant's gesammelte Schriften, hrsg. von der königlich preußischen Akademie der Wissenschaften, Berlin 1911, 1. Abteilung, Bd. IV, S. 470. Und keineswegs gilt, daß Kant Chemie als Zweig der Mathematik sah, wie in C. A. Russell, *The History of Valency*, Leicester University Press, Oxford 1971, S. 13.

<sup>107</sup> H. A. M. Snelders, *Richter*, Dictionary of Scientific Biography, C. C. Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Bd. XI, S. 434 – 438.

zung von Kristallen ähnliche Ansichten entwickelt, so Romé de l'Isle (1784), Haüy (1793, 1801), and Dolomieu (1801).<sup>108</sup>

Bei der Messung von Atomgewichten sind, neben den ersten Bestimmungen Daltons und zahlreichen einzelnen Arbeiten, besonders die ebenso umfangreichen wie entscheidenden Untersuchungsreihen von Berzelius, Dumas, Pelouze, Marignac und Stas zu nennen. Der Begriff des Äquivalentgewichts für diese Mengenverhältnisse ist von Cavendish und Wollaston geprägt worden. Doch wird fast von Anfang an der Begriff „Atomgewicht“ von den entschiedeneren Anhängern der Dalton'schen Atomhypothese parallel verwendet, so von Thomas Thomson, dessen Lehrbuch *A System of Chemistry* von 1802, in Europa und Amerika weite Verbreitung fand. Welches Konzept letztendlich verwendet wurde, war eine Glaubensfrage, denn daß Atomgewicht war vor der Einführung physikalischer Meßmethoden wie das Äquivalentgewicht eine dimensionslose relative Größe, deren Bestimmung auf einer Reihe von recht vagen Annahmen beruhte und zu abweichenden Ergebnissen führte.

### 3.1.4 Die Skalierung

Zu Beginn mußte aus den bei Analysen erhaltenen prozentualen Anteilen der Elemente unter Bezug auf einen willkürlich gewählten Ausgangswert ein Atomgewicht berechnet werden. Dies geschah unter der Annahme, daß die Verbindungen „nach möglichst einfachem Zahlenverhältnis“<sup>109</sup> zusammengesetzt seien. John Dalton wählte als Bezugswert das Wasserstoffatom, setzte dessen Gewicht gleich eins und bestimmte das des Sauerstoffs zu 7. Diesem Standard folgte z. B. auch Johann Wolfgang Döbereiner. Thomas Thomson wählte den Sauerstoff als Bezugspunkt, setzte dessen Gewicht gleich eins und bestimmte das des Wasserstoffs zu 0,132.<sup>110</sup> Dieser Standard wurde auch von Pierre-Louis Dulong und Alexis-Thérèse Petit für ihre Theorie der Molwärme verwendet.<sup>111</sup> William Wollaston, der 1814 einen sehr verbreiteten Rechenschieber für Äquivalentgewichte präsentierte wählte für den Sauerstoff den Wert 10.<sup>112</sup> Der Baseler Arzt Johann Ludwig Falckner wählte für seine *Beyträge zur Stöchiometrie und chemischen Statik* von 1824, den Sauerstoff als Standard und gab ihm den Wert 60 ( $2^2 + 4^2 + 2^2 + 6^2$ ). Falckner ordnete darin alle Elemente anhand ihres Äquivalentgewichts und dessen Zerlegung in vier Quadratzahlen nach einem Theorem von Fermat.<sup>113</sup> Zu dieser Zeit machte die Einführung logarithmischer Rechenstäbe von Wollaston und von Lambert die Äquivalentberechnungen mit Werten aus unterschiedlichen Tabellen bereits etwas erträglicher.

---

<sup>108</sup> Seymour Mauskopf, *Proust*, Dictionary of Scientific Biography, C. C. Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Bd. XI, S. 166 – 172.

<sup>109</sup> Leopold Gmelin, *Handbuch der Chemie*, 4. Auflage, Buchhandlung Karl Winter, Heidelberg 1843, Bd. I (1843), S. 48.

<sup>110</sup> Thomas Thomson, *On the Daltonian Theory of Definite Proportions in Chemical Combinations*, Annals of Philosophy, **2** (1813) S. 32. [from David M. Knight, ed., Classical Scientific Papers: Chemistry (New York: American Elsevier, 1968)]

<sup>111</sup> Pierre-Louis Dulong und Alexis-Thérèse Petit, *Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur*, Annales de Chimie et de Physique, **10** (1819) S. 395 – 413.

<sup>112</sup> D. C. Goodman, *Wollaston*, Dictionary of Scientific Biography, C. C. Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Bd. XIV, S. 486 – 494.

<sup>113</sup> Otto Krätz, *Zur Frühgeschichte des Periodensystems der Elemente*, Rete, **1** (1972) S. 156.

Jeremias Benjamin Richter, der seine stöchiometrischen Tafeln hauptsächlich auf Neutralisationsreaktionen gründete, wählte eine Verbindung, die Schwefelsäure als Standard und gab ihr den Wert 1000.<sup>114</sup> Jöns Jacob Berzelius, der die umfangreichste und genaueste Bestimmung von Atomgewichten in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts durchführte, empfahl ebenfalls den Sauerstoff als Bezugspunkt zu wählen, da die meisten Bestimmungen an Oxiden erfolgten, die bei weitem häufiger sind als Hydride. Das Atomgewicht des Sauerstoffs setzte er gleich 100 um zu leicht addierbaren Werten zu gelangen, die zudem für alle Elemente größer als eins waren.<sup>115</sup> Bezüglich des Wasserstoffs folgte er der besonders in England verbreiteten Annahme, daß eine Gewichtseinheit Wasserstoff in zwei Volumeneinheiten des Gases enthalten sei und bestimmte so das Gewicht des Wasserstoffäquivalents zu 6,2398. Die Rückkehr zum Wasserstoff als Bezugsgröße ist stark mit der Prout'schen Hypothese verbunden,<sup>116</sup> doch gibt es auch einige praktische Vorteile. So können bei dieser Skalierung zahlreiche Atomgewichte approximativ durch einfache, ganze Zahlen beschrieben werden. Außer dem Wasserstoff selbst können die wichtigen Elemente C, N, O, F, Na, P, S, Ca und Hg durch die Werte 12, 14, 16, 19, 23, 31, 32, 40 und 200 (bzw. entsprechend den älteren Resultaten 6, 14, 8, 19, 23, 31, 16, 20 und 100) mit ausreichender Genauigkeit repräsentiert werden. Nach Berzelius entsprechen diesen Elementen die Werte 75, 175, 100, 237,5, 289,7, 392, 200, 250 und 1250. Das Rechnen dürfte daher im Bezugssystem des Wasserstoffs leichter fallen, auch wenn der von Berzelius favorisierte Bezugswert des Sauerstoffs von 100 eine sehr gute Wahl darstellt. Dieser Wechsel ist auch ein Widerschein des methodischen Wandels. Hatte die Generation der Chemiker um Berzelius im wesentlichen Atomgewichte aus den Oxiden, als den am besten und häufigsten untersuchten Verbindungen bestimmt, so waren nachfolgende Generationen, Dumas, Marignac und Stas in ihrem Ringen um die Prout'sche Hypothese und um äußerste Präzision zu den gut kristallisierbaren und somit reineren Halogeniden übergegangen.

Der Wasserstoff ist de facto Bezugswert geblieben, doch ging man nach der Entdeckung der Isotope und nachdem genauere physikalische Meßmethoden zur Verfügung standen dazu über, das Atomgewicht auf ein 1/16 des <sup>16</sup>O-Isotopes zu beziehen, wodurch der Wert des Wasserstoffs auf 1,00813 ansteigt, aber dafür einige andere Atomgewichte nahezu ganzzahlig werden.<sup>117</sup> Heute wird die Einheit auf das Gewicht eines 1/12 des <sup>12</sup>C-Isotops bezogen. Diese Entwicklung zeigt, daß bei der Skalierung praktische Erwägungen der oben geschilderten Art stets Vorrang gegenüber Bemühungen um langfristige Vereinheitlichung oder Kontinuität hatten.

---

<sup>114</sup> Johann Salomo Christoph Schweigger, *Ueber stöchiometrische Scalen überhaupt und insbesondere über Döbereiners und Meineckes neuere, auf diesen Gegenstand sich beziehende Schriften*, Journal für Chemie und Physik (Schweigger), **15** (1815) S. 499.

<sup>115</sup> Ferenc Szabadváry, *History of Analytical Chemistry*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam 1992, S. 140.

<sup>116</sup> Leopold Gmelin, *Handbuch der Chemie*, 4. Auflage, Buchhandlung Karl Winter, Heidelberg 1843, Bd. I (1843), S.VI.

<sup>117</sup> Max von Laue, *Geschichte der Physik*, Ullstein, Frankfurt a. M. 1966, S. 118.

### 3.1.5 Äquivalentverhältnisse und Avogadrohypothese

Das zweite Problem konventioneller Natur war die Suche nach Äquivalentzahlen der Elemente, die eine möglichst einfache Repräsentation aller Verbindungen erlauben. Historisch ging man dabei von einfachen Annahmen aus und paßte die Werte einzelner Elemente so an, daß sich Vereinfachungen ergaben: in der Formelschreibweise, in der Zuordnung der Elemente zu bestimmten ähnlichen Elementen bzw. natürlichen Familien oder bezüglich des Isomorphismus oder des Gesetzes von Dulong-Petit. Oft werden für ein Element mehrere Werte zu gleicher Zeit verwendet.

Einen direkteren Zugang zur Messung der relativen Atomgewichte ergab sich aus Arbeiten, die im Januar 1805 von Joseph Louis Gay-Lussac und Alexander von Humboldt gemeinsam ausgeführt worden waren. Bei der Untersuchung der Zusammensetzung des Wassers hatte man ein Volumenverhältnis von 100 Teilen Sauerstoff zu 199.89 Teilen Wasserstoff oder besser von 1 zu 2 gefunden. Vier Jahre später, nachdem Gay-Lussac auch in anderen Verbindungen genau ganzzahlige Volumenverhältnisse gefunden hatte, verallgemeinerte er diese Beobachtungen zu einem Gesetz. Die theoretische Konsequenz dieses Resultates und der Atomhypothese, war die 1811 von Amedeo Avogadro formulierte Hypothese<sup>118</sup>, daß gleiche Gasvolumina unter gleichen Bedingungen eine gleiche Anzahl Atome bzw. Moleküle enthalten müssen. Aus den relativen Volumina von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf bei jeweils 100° C schließt Avogadro auf die korrekte Formel für Wasser und spricht die Vermutung aus, daß alle elementaren Gase zweiatomig vorliegen. Auch hier werden lediglich Atomgewichtsverhältnisse bestimmt, doch kann die für Dalton grundlegende Annahme möglichst einfacher Verbindungen abgeschwächt werden, indem man von den Elementverhältnissen ausgeht und daraus die einfachste Formel ableitet. Diese Annahme muß jedoch nicht unbedingt gelten, wie die Existenz z. B. der Verbindung  $H_2O_2$  zeigt.

Die Ergebnisse wurden in erweiterter Form in den Jahren 1814 und 1821 erneut publiziert,<sup>119</sup> fanden jedoch aus verschiedenen Gründen kaum Resonanz. Dalton und Berzelius gingen nicht von Gasvolumen sondern von Atomen aus und gelangten auf diese Weise statt zu Wasserstoffmolekülen, zu halben Wasserstoffatomen; einem offenbaren Widerspruch in sich. Moleküle aus gleichartigen Atomen widersprachen der auf Davy zurückgehenden und von Berzelius ausgearbeiteten Theorie der chemischen Affinität aufgrund entgegengesetzter elektrischer Kräfte der Elemente. Gleiche Elemente mußten gleich geladen sein und einander abstoßen. Die Theorie konnte sich auf reichhaltiges experimentelles Material aus der elektrolytischen Zersetzung ionischer Verbindungen stützen und war zudem die einzige vollständige, konsequente und empirisch fundierte Theorie in diesem Feld.<sup>120</sup> Avogadro war zu-

---

<sup>118</sup> Amedeo Avogadro, *Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons*, Journal de physique, **73** (1811) S. 58 – 76.

<sup>119</sup> Amedeo Avogadro, *Mémoire sur les masses relatives des corps simples, ou densités présumées de leurs gaz, etc.*, Journal de physique, **78** (1814) S. 131 – 156.

Amedeo Avogadro, *Nouvelles considérations sur la théorie des proportions déterminées dans les combinaisons, et sur la détermination des masses des molécules des corps*, Memorie della Reale Accademia delle scienze, **26** (1821) S. 1 – 162.

<sup>120</sup> Leopold Gmelin, *Handbuch der Chemie*, 4. Aufl. Heidelberg 1843 – 1852, Bd. 1, S. 150f.

dem ein Mann von bescheidenem und zurückhaltendem Auftreten, lebte in Turin und hatte fast keinerlei briefliche oder persönliche Kontakte zu seinen Kollegen jenseits der Alpen. Er war nicht einmal korrespondierendes Mitglied der großen Akademien und publizierte in zweitklassigen Journalen. Seine bedeutenden Beiträge auf dem Gebiet der Chemie und der Elektrizitätslehre stützte er nicht auf groß angelegte Experimentalsreihen, sondern verließ sich auf einzelne Experimente und des öfteren auf Analogien. Für seinen bedeutenden Zeitgenossen Regnault war er daher kein großer Theoretiker sondern schlicht ein schlechter Experimentator.<sup>121</sup>

### 3.1.6 Von guten Annahmen, die nicht zutreffen

Dennoch hatte gerade Avogadro aufgrund von zutreffenden Überlegungen als erster das ungefähr richtige Atomgewichtsverhältnis von Sauerstoff und Wasserstoff ermittelt. Berzelius, der unbestritten bedeutendste Chemiker des ersten Drittels des 19. Jahrhunderts, gelangte hingegen mit Hilfe zweier nicht zutreffender Annahmen, nämlich daß eine Gewichtseinheit Wasserstoff zwei Volumen desselben entspräche und daß Wasser eine einfache binäre Verbindung mit der Formel HO sei, sowie ausgezeichneter und sorgfältiger Laborarbeit zu einem genaueren Ergebnis. In ähnlicher Weise neutralisierten sich die Annahmen im Falle des Silbers. Berzelius nahm an Silberoxid habe die Zusammensetzung AgO und das Chlorid entsprechend AgCl<sub>2</sub>, womit sich ein Atomgewicht von 108,305 ergab (heute 107,8682 ± 0,0003). Dulong und Petit hatten dagegen nach ihrer Methode einen nur halb so großen Wert ermittelt, was für die beiden Silberverbindungen die heute akzeptierten Formeln Ag<sub>2</sub>O und AgCl ergab. Berzelius wies diese Möglichkeit entschieden zurück, da dann Silber nur das halbe Atomgewicht von Blei – nach Berzelius 103,738 (heute 207,2) – habe.<sup>122</sup> Der Wert von Berzelius setzte sich durch, wurde von Marignac verbessert und bildete die Grundlage zahlreicher weiterer Bestimmungen. Dabei wurden jeweils die leicht kristallisierbaren Chloride sehr rein dargestellt, in Wasser gelöst und Silbernitrat zugegeben. Der entstehende Niederschlag von Silberchlorid wurde filtriert, getrocknet und gewogen. Die Ergebnisse einer solchen Arbeit sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Es handelt sich um eine Reihe von 28 sehr präzisen Bestimmungen, die Jean-Baptiste Dumas 1860 publizierte.<sup>123</sup> Die Tabelle zeigt, wie sich die fehlerhaften Annahmen bezüglich der Zusammensetzung des Silberchlorids und des elementaren Chlorgases fortpflanzen. Vermutlich sind nur die Atomgewichte der Elemente Kupfer, Molybdän und Wolfram ohne Zuhilfenahme von Silbernitrat bestimmt worden. Bei Elementen mit mehreren Wertigkeitsstufen geht Dumas stets von Verbindungen der niedrigsten Stufe aus. Die Werte der Atomgewichte sind mit großer Akribie und erstaunlicher Genauigkeit bestimmt worden, doch weichen sie in 19 der 28 Fälle um einen Faktor zwei von den heutigen Werten ab. Es sind dies weit überwiegend jene Elemente, deren niedrigste Valenzstufe gradzahlig ist.

<sup>121</sup> M. P. Crosland, *Avogadro*, Dictionary of Scientific Biography, C. C. Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Bd. I, S. 346.

<sup>122</sup> Ferenc Szabadváry, *History of Analytical Chemistry*, Gordon and Breach, Reading 1990, S.142.

<sup>123</sup> Jean-Baptiste Dumas, *Annales de chimie et physique*, [3] **55**, S. 129 und *Ueber die Äquivalentgewichte der einfachen Körper*, *Annalen der Chemie* **113** (1860) S. 20 – 36.

Element	Verbindung	Atomgewicht	Abweichung vom heutigen Wert [%]	Element	Verbindung	Atomgewicht	Abweichung vom heutigen Wert [%]
Cl	AgCl	35,5	0,14	J	AgJ	127	0,08
Cu	CuS	31,75	50,05	F	CaF <sub>2</sub> , NaF	19	0,0
Ba	BaCl <sub>2</sub> /AgCl	68,5	50,12	P	PCl <sub>3</sub> /AgCl	31	0,1
Mo	MoO <sub>3</sub>	48	49,81	As	AsCl <sub>3</sub> /AgCl	74,95	0,04
W	WO <sub>3</sub>	92	49,96	Sb	SbCl <sub>3</sub> /AgCl	122	0,2
S	Ag <sub>2</sub> S/AgCl	16	50,0	Bi	BiCl <sub>3</sub> /AgCl	210	0,5
Co	CoCl <sub>2</sub> /AgCl	29,5	49,94	Na	NaCl/AgCl	23	0,05
Ni	NiCl <sub>2</sub> /AgCl	29,5	49,74	Si	SiCl <sub>4</sub> /AgCl	14	50,14
Mn	MnCl <sub>2</sub> /AgCl	27,5	49,94	Se	SeCl <sub>2</sub> /AgCl	39,75	49,66
Al	AlCl <sub>3</sub> /AgCl	13,75	49,04	Te	?	64,5	49,45
Sn	SnO <sub>2</sub>	ca. 59	50,3	Mg	MgCl <sub>2</sub> /AgCl	12 -	50,63 - 49,6
Fe	FeCl <sub>2</sub> /AgCl	28	49,86	Ca	CaCl <sub>2</sub> /AgCl	20	50,1
Cd	CdCl <sub>2</sub> /AgCl	56	50,18	Sr	SrCl <sub>2</sub> /AgCl	43,75	50,07
Br	AgBr	80	0,13	Pb	PbCl <sub>4</sub> /AgCl	103,55	50,02

**Tab. 1:** Atomgewichte von Jean-Baptiste Dumas von 1860 im Vergleich mit heutigen Werten.<sup>124</sup> Die Differenz ist geringfügig (< 1 %) oder ungefähr ein Faktor zwei.

Eine physikalische Methode zur Bestimmung der Atomgewichte wurde 1826 von Dumas erarbeitet. Dieser bestimmte die Dampfdichte verschiedener Verbindungen und konnte daraus unter Zuhilfenahme der Avogadrohypothese die Atomgewichte bestimmen, eine ebenso einfache, wie präzise Methode, die sehr lange gebräuchlich bleiben sollte. Aber zu Beginn wurden die Ergebnisse von diversen Problemen dominiert, die aus den unverständlichen theoretischen Grundlagen dieser experimentellen Anordnung resultierten. Dumas hatte mit dieser Methode und unter ausdrücklichem Rekurs auf die Arbeiten von Gay-Lussac, Avogadro und Ampère die Atomgewichte von Bor, Phosphor und Arsen bestimmt, doch hatte er Avogadros Unterscheidung von Atomen (*molecule élémentaire*) und elementaren Molekülen (*molecule constituante*) nicht übernommen, vermutlich weil sie mit der elektrochemischen Bindungstheorie von Berzelius unvereinbar waren. Unter diesen Umständen erwies sich bereits die Reaktion von einer Einheit Chlor mit einer Einheit Wasserstoff als ein echtes Problem, weil Dumas als Ergebnis zwei Gewichtseinheiten des Chlorwasserstoffs erhielt. Als noch schwerwiegender erwies sich, daß unter diesen neuartigen Bedingungen auch eine neue Unregelmäßigkeit auftrat, die erst sehr viel später verstanden werden konnte: nicht alle Gase liegen in der Gasphase als zweiatomige Moleküle vor. Quecksilberdampf besteht aus einzelnen Atomen. Arsen und Phosphor bil-

<sup>124</sup> J.-B. Dumas, *Ueber die Äquivalentgewichte der einfachen Körper*, *Annalen der Chemie* **113** (1860) S. 20 – 36

den Tetraeder aus jeweils vier Atomen und Schwefeldampf besteht aus diversen zwei- bis zehnatomigen Molekülen. Dumas suchte Zuflucht bei einer Unterscheidung physikalischer und chemischer Atome.<sup>125</sup> Erstere waren letztlich Äquivalente und nur letztere Atome im modernen Sinne, aber als solche unbestimmbar. Ein weiteres Problem war die teilweise oder vollständige Zersetzung von Verbindungen in der Gasphase, die zu stark abweichenden Ergebnissen bei ein und derselben Verbindung führen konnte, wenn die Bestimmung bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurde. Dumas selbst wandte sich schließlich von seiner Methode ab und kehrte zu chemischen Bestimmungen zurück. Doch auch in diesem Bereich ruhte die Bestimmung von Atomgewichten nach 40 Jahren intensiver Bemühungen immer noch auf verfeinerten aber doch recht vagen Annahmen, wie ein Blick auf die von Leopold Gmelin in seinem Handbuch von 1843 angeführten Regeln verdeutlichen mag:

Bei Festsetzung der Atomgewichte leiten vorzüglich folgende Grundsätze:

1. Man nehme an, dass sich die heterogenen Atome nach möglichst einfachem Zahlenverhältniss vereinigen und setze diesem gemäß ihr Gewicht fest.
2. Man nehme keine kleinere Atomgewichte an, als sie in den Verbindungen wirklich vorkommen.
3. In der Regel muss das Gesamtgewicht der Atome welche eine Säure bilden so viel betragen, dass das zusammengesetzte Atom grade zur Sättigung von 1 At. Salzbasis hinreicht.
4. Wenn sich ein Metall nur nach einem Verhältniss mit dem Sauerstoff zu einer Salzbasis vereinigt, so nimmt man, wenn nicht Gründe des Isomorphismus dagegen streiten, an, die Verbindung halte Metall und Sauerstoff in gleicher Atomzahl. Bildet ein Metall mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff verschiedene Salzbasen, so hat man in derjenigen Verbindung eine gleiche Zahl von Metall- und Sauerstoff- Atomen anzunehmen, welche sich als die stärkere Salzbasis erweist.
5. Man nimmt an, dass Stoffe, die sich in physikalischen und chemischen Verhältnissen sehr ähnlich sind, sich mit einem dritten Stoff nach derselben Atomzahl verbinden.
6. Von größter Wichtigkeit zur sichern Bestimmung der Atomzahlen und Atomgewichte ist der Isomorphismus s. u. Wenn in einer krystallisirten Verbindung ein Stoff durch einen andern *analogen* ohne Aenderung der Krystallform vertreten werden kann, so ist anzunehmen, dass dieses nach einer gleichen Anzahl von Atomen erfolgt. Wenn daher 2 Verbindungen von derselben Krystallgestalt vorkommen, die übrigens dieselben Bestandtheile nach derselben Atomzahl enthalten, nur dass die eine, den Stoff A die andere den Stoff B enthält, und man Gründe hat anzunehmen, die erstere Verbindung halte 1 At. A oder 2 At. A u. s. w.; so muss auch die andere Verbindung 1 At. B oder 2 At. B u. s. w. enthalten.<sup>126</sup>

Als Reaktion auf diese unbefriedigende Situation wandten sich viele Chemiker vom Konzept des Atomgewichts ab und kehrten zu den Äquivalentgewichten zurück.

Doch Dumas Schüler Auguste Laurent und sein Kollege Charles Gerhardt gelangten durch genaue Beobachtung der bei organischen Reaktionen freigesetzten Mengen von Gasen und besonders von Wasser zu der Ansicht, daß die von Avogadro aufgestellte Hypothese gültig sei und daß die Annahme von Atomen und somit auch Atomgewichten gerechtfertigt sei. In ihrem Lehrbuch von 1853, welches vor allem bei der jüngeren Generation der Chemiker großen Einfluß erlangen sollte,

<sup>125</sup> Henry M. Leicester, *Dumas*, Dictionary of Scientific Biography, C. C. Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Bd. IV, S. 244.

<sup>126</sup> Leopold Gmelin, *Handbuch der Chemie*, 4. Aufl. Heidelberg 1843 – 1852, Bd. 1, S. 48f.

gründeten sie die Atomgewichte auf die ursprünglich für die organische Chemie entwickelte Typentheorie. Alle chemischen Verbindungen sollten auf die vier Grundtypen – Wasserstoff, Salzsäure, Wasser und Ammoniak – sowie die daraus kombinierten *multiplen Typen* zurückgeführt werden können. Die Metalloxide fielen unter den Typus des Wassers und sollten demnach die analoge Formel  $M_2O$  aufweisen. Diese Annahme führte bei den einwertigen Metallen, wie den Alkalimetallen, sowie bei Silber und Thallium zu korrekten Atomgewichten. Bei den Erdalkalimetallen, deren Zusammensetzung der Formel  $MO$  genügt, lagen ihre Werte um die Hälfte zu niedrig.

Das Resultat dieser Entwicklung war, daß in der chemischen Literatur der Jahrhundertmitte Äquivalentgewichte neben stark voneinander abweichenden Atomgewichten in Gebrauch waren, ohne daß diese unterschiedlichen Konzepte durch eine geeignete Notation unterscheidbar gewesen wären. Zu Beginn des 19. Jahrhunderts waren Atomgewichte und Äquivalentgewichte noch mehr oder weniger synonym gewesen, doch wurde jetzt für Äquivalentgewichte grundsätzlich eine einfachste chemische Zusammensetzung angenommen, während in die Atomgewichte konkrete Annahmen über die Stöchiometrie von Verbindungen eingingen. Letztere konnten zu extremen Unterschieden führen. Im Falle des Wismuths etwa differierten die gebräuchlichen Atomgewichte um einen Faktor drei zwischen 70 und 210.<sup>127</sup> Bei Kalium und Eisen findet man einen Faktor von annähernd vier. Diese Konfusion mußte als äußerst unbefriedigend empfunden werden und führte zur Einberufung des ersten Chemikerkongresses nach Karlsruhe im Jahre 1860.<sup>128</sup>

### 3.1.7 Der Karlsruher Chemikerkongreß von 1860

Dieses erste internationale Treffen von ca. 140 Chemikern aus 12 Ländern Europas und aus Übersee<sup>129</sup> gilt oft als Meilenstein in der Geschichte der Chemie und des Periodensystems.<sup>130</sup> Drei der sechs bisher bekannten, späteren „Entdecker“ des Periodensystems waren unter den Dozenten, die dem Aufruf von August Kekulé, Adolphe Wurtz und Carl Weltzien am 3. – 5. September 1860 nach Karlsruhe gefolgt waren. Bereits zwei Jahre nach dem Kongreß wird das erste Periodensystem publiziert. Unabhängig davon konnte in einigen strittigen Fragen Einigkeit erzielt werden. So konnte der Kongreß in einem Ausschuß unter der Leitung von Hermann Kopp eine Einigung über die Definition der Ausdrücke „Atom“, „Molekül“, „Äquivalent“ und „Radikal“ herbeiführen. Über die Unterscheidung von chemischen und physikalischen Atomen konnte hingegen weder Klarheit noch Einigkeit erzielt werden. Ebenso wenig gelang eine Einigung in den entscheidenden Fragen der Nomenklatur, der Formelschreibweise und der Frage, ob man allgemein zu Atom- oder Äquivalentgewichten übergehen sollte. Den Kommissionen, denen während der knapp bemessenen Zeit

---

<sup>127</sup> Hugo Schiff, *Untersuchungen über die Oxyde des Wismuths*, *Annalen der Chemie*, **119** (1861) S. 331 – 347.

<sup>128</sup> Juliana Helena Korneck-Heck, *Der Karlsruher Chemikerkongreß von 1860*, Magisterarbeit, Stuttgart 1989, S. 23.

<sup>129</sup> Richard Anschütz, *August Kekulé*, Verlag Chemie, Berlin 1929, Bd. 1, S. 673.

<sup>130</sup> Harold Hartley, *Studies in the History of Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1971, S. 192f.

Johannes Willem van Spronsen, *Hundert Jahre Periodensystem der Elemente*, NTM (Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin), **6** (1969) S. 19ff.

die Formulierung der zu diskutierenden Themen oblag – auf eine fixe Tagesordnung hatte man verzichtet – gelang lediglich die Beschränkung auf drei Fragen. Am Ende blieb nur die unverbindliche Empfehlung, für Atome, deren Gewicht gegenüber den bisher gebräuchlichen verdoppelt worden sei, durchgestrichene Symbole zu verwenden.<sup>131</sup>

Stannislao Cannizzaro aus Genua hatte in den Diskussionen des letzten Tages die immer noch weitgehend vergessenen Ideen seines bereits verstorbenen turiner Kollegen Amedeo Avogadro sowie die Gaudins und Gerhardts engagiert vertreten und vor einer Rückkehr in die Tage von Berzelius gewarnt. Am Ende wurde von Angelo Pavesi eine schriftliche Zusammenfassung der Thesen Cannizzaros unter dem Titel *Sunto di un corso di filosofia chimica*, die dieser bereits zwei Jahre früher in der Zeitschrift *Nuovo Cimento* publiziert hatte, verteilt. Sowohl Lothar Meyer, wie Dimitri Mendelejew zeigten sich in ihren persönlichen Aufzeichnungen von dieser Schrift beeindruckt,<sup>132</sup> doch war letzterer bereits vorher ein Anhänger von Charles Gerhardt gewesen.<sup>133</sup> Welchen Einfluß der Kongreß auf William Odling hatte, ist weniger bekannt, doch sollte seine Klassifizierung der Elemente die chemischen Ähnlichkeiten stärker betonen als die Atomgewichtsrelation. Viele der überwiegend jüngeren Teilnehmer waren von der Konferenz insgesamt und ihrer Atmosphäre tief beeindruckt und würdigten sie in ihren späteren Erinnerungen als Ereignis; konkrete Wendungen hingegen ergaben sich nicht. Ein merklicher Impuls der Konferenz auf den Übergang zu den modernen Werten der Atomgewichte dürfte kaum nachzuweisen sein. Der Wechsel der Generationen hat möglicherweise einen sehr viel größeren Einfluß auf die Änderung der Gewohnheiten ausgeübt. Die Geschichtsschreibung mißt der Konferenz erst seit etwa 1945 Bedeutung bei.<sup>134</sup> Ein weiterer Aspekt ist die Entwicklung des Valenzkonzeptes in den 50er und 60er Jahren des 19. Jahrhunderts, wodurch grundlegende Annahmen über die Zusammensetzung von Verbindungen systematisiert wurden. All dies legt den Schluß nahe, daß die Wirkung des Kongresses auf die Entwicklung des Periodensystems eine sehr indirekte und eher geringe war.

### 3.1.8 Die Darstellung möglichst reiner Elemente und Verbindungen

Eine weitere Voraussetzung für die Bestimmung genauer Atomgewichte, war die Synthese geeigneter, reinsten Ausgangsverbindungen und Analysenreagenzien. Jede Beimischung einer fremden Substanz mußte das Atomgewicht geringfügig verfälschen. Eine große Schwankungsbreite der gemessenen Werte, bei übereinstimmenden Annahmen bezüglich der Stöchiometrie der Verbindungen, konnte ein Hinweis auf diesen Fehler sein. Doch wie konnte man bei unterschiedlichen Werten verschiedener Autoren feststellen, welcher Wert besonders vertrauenswürdig sei? Jean Margnac schränkte 1846 ein, daß es nicht ausreiche, die Werte einer neuen sorgfältigen Atomgewichtsbestimmung anzugeben; es müßten zugleich die Fehlerquellen der

<sup>131</sup> Juliana Helena Korneck-Heck, *Der Karlsruher Chemikerkongreß von 1860*, Magisterarbeit, Stuttgart 1989, S. 63.

<sup>132</sup> Ebenda, S. 66, sowie Harold Hartley, *Studies in the History of Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1971, S. 192f.

<sup>133</sup> William H. Brock, *The Fontana History of Chemistry*, Fontana Press, London 1992, S. 313.

<sup>134</sup> Juliana Helena Korneck-Heck, *Der Karlsruher Chemikerkongreß von 1860*, Magisterarbeit, Stuttgart 1989, S. 67f.

vorhergehenden Bestimmungen benannt werden.<sup>135</sup> Eine Bestimmung hatte also solange als korrekt zu gelten, bis eine Fehlerquelle in der Folge der vorgenommenen Handlungen benannt werden konnte. Die Sorgfalt des Experimentators wird vorausgesetzt und die vorgenommene Prozedur verbürgt eine dem Stand der Kenntnis gemäße Korrektheit. Marignac entwickelt hier einen pragmatisch operationalen Maßstab, wie ihn Lavoisier für den Elementbegriff formuliert hatte.

Die Gewinnung hoch reiner elementarer Substanzen blieb in Einzelfällen dennoch problematisch, besonders dann, wenn es sich um noch wenig bekannte Elemente handelte. Eine geeignete Synthese und anschließende Analyse scheiterte zuweilen an den zu geringen Mengen vorhandener Substanz oder an Verunreinigungen mit chemisch sehr ähnlichen und zum Teil noch unbekanntem Elementen. Dies gilt insbesondere für die seltenen Erden Erbium, Terbium und Didym, für die bis in die 1870er Jahre keine genauen Atomgewichte bekannt waren. Die meisten Tabellen lassen die Atomgewichte dieser Erden offen, so z. B. Leopold Gmelin<sup>136</sup> aber auch Justus Liebig und Hermann Kopp<sup>137</sup>. Eben solche Schwierigkeiten gab es bei Niob, Tantal und Uran. Für das Thallium hingegen lagen rasch zuverlässige Daten vor.

Die Unsicherheit der Chemiker bezüglich der Meßwerte war zuweilen weit größer als die Unsicherheit dieser Werte. Dies zeigt sich z. B. in den Bemühungen Mendelejews, einige Atomgewichte anhand seines Systems, also deduktiv zu korrigieren. So etwa im Falle des Osmiums und des Tellurs, dessen Atomgewicht von 128 seiner Ansicht nach zu hoch lag; der wahre Wert sollte bei 123 – 126 liegen (heutiger Wert 127,6).<sup>138</sup> Im Nachhinein betrachtet war die experimentelle Praxis durch die minutiöse Arbeit zahlloser, meist unbekannter Wissenschaftler und ihre vielfältigen methodischen Variationen, bereits weit zuverlässiger als das theoretische Fundament der Atomgewichte. Insgesamt scheint eine relativ stetige Verbesserung der Meßgenauigkeit über den gesamten Zeitraum vorzuliegen, eine Entwicklung, die durch die Probleme bei der Entwicklung geeigneter theoretischer Konventionen leicht in Vergessenheit gerät.<sup>139</sup>

### 3.1.9 Die Probleme der Atomgewichtsbestimmung und ihre Bewältigung

Alle chemischen Methoden der Atomgewichtsbestimmung liefern lediglich Atomgewichtsverhältnisse. Vor der Bestimmung von Atomgewichten, die den mit physikalischen Methoden bestimmten modernen Werten entsprechen, müssen daher zwei Problemkomplexe von großer Tragweite bewältigt werden.

---

<sup>135</sup> Jean Marignac, *Ueber das Aequivalentgewicht des Chlors*, *Annalen der Chemie*, **59** (1846) S. 284 – 290.

<sup>136</sup> Leopold Gmelin, *Handbuch der Chemie*, 4. Aufl. Heidelberg 1843 – 1852, Bd. 1 (1843), S. 49f.

<sup>137</sup> Justus Liebig, Johann Christian Poggendorff und Friedrich Wöhler, *Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie*, Bd. A – B, Braunschweig 1842, S. 572.

Justus Liebig, Johann Christian Poggendorff und Friedrich Wöhler, *Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie*, Supplementband A – C, Braunschweig 1850, S. 412.

<sup>138</sup> Dimitri Mendelejew, *Zeitschrift für Chemie* **12** (1869) S. 405.

<sup>139</sup> Es wäre hierzu interessant eine Untersuchung der Genauigkeit der experimentellen Methoden und ihrer Resultate für einige wichtige Elemente unabhängig von den zugrunde liegenden theoretischen Konventionen vorzunehmen. Diese Untersuchung konnte im Rahmen dieser Arbeit leider nicht durchgeführt werden.

Der erste Komplex ist theoretischer Natur und betrifft die Entwicklung geeigneter Konventionen, d. h. die Wahl einer geeigneten Skalierung, und die Auswahl gerade jener Äquivalentverhältnisse, die letzten Endes die einfachste, konsistente Formel-darstellung aller bekannten Verbindungen erlauben. Diese Äquivalentverhältnisse werden Atomgewichte genannt. Dabei sollte nicht als notwendig angesehen werden, was lediglich der Fall ist, daß nämlich die chemisch bestimmten Atomgewichte mit der gewählten Skalierung auch allen später aus der Physik herangetragenen Anforderungen genügen und sich langfristig als zweckmäßig erwiesen haben.

Der zweite Problemkomplex ist mehr praktischer Natur und betrifft die Entwicklung geeigneter Methoden zur Darstellung möglichst reiner Elemente und Verbindungen, sowie zur exakten Analyse, welche wiederum den Einsatz möglichst reiner Verbindungen (Analytika) erfordert. Die Bewältigung dieses zweiten Komplexes vollzieht sich sehr viel stetiger als die des Ersten. Um 1860 liegen für die bei weitem meisten Elemente gute Bestimmungsmethoden und sorgfältige Messungen vor, während die Teilnehmer des ersten Chemikerkongresses noch immer verzweifelt um geeignete Konventionen und somit um ein tragfähiges Fundament des Atomgewichtskonzeptes ringen. Wenn man daher von Meßfehlern bei Atomgewichten spricht, sollten nur solche Fehler gemeint sein, die nicht auf diese Unklarheiten im theoretischen Fundament des Atomgewichtskonzeptes zurückgehen. Dieses Konzept und seine fast durchgängige Anwendung war trotz der gravierenden Mängel für die Chemie fruchtbar, sinnvoll und vielleicht sogar unverzichtbar.

Diese beiden geschilderten Aufgaben sind so umfangreich, daß sie nur von einem Wissenschaftlerkollektiv und nur über einen längeren Zeitraum bewältigt werden können. Es werden immer wieder Teillösungen erarbeitet und mit anderen Teillösungen zusammengefügt. Die Genauigkeit von analytischen Verfahren etwa und die Reinheit von analytischen Reagenzien müssen stets in einem ausgeglichenen Verhältnis stehen. Ansonsten ist der betriebene Aufwand ökonomisch nicht mehr sinnvoll, d. h. Erfolg und Zweckmäßigkeit jeder Teillösung sind abhängig davon, welche anderen Teillösungen gerade bearbeitet werden und somit abhängig vom Zeitpunkt ihrer Betrachtung. Ein und dieselbe Atomgewichtsbestimmung war zu ihrer Zeit von überraschender Präzision und richtungsweisend, später fehlerhaft und ungenau.

Es erscheint daher notwendig, daß beide Aufgaben nur parallel und in einem evolutiven Prozeß bewältigt werden können, bei dem immer wieder Teillösungen probiert und anhand anderer Teillösungen überprüft werden. Das Ergebnis dieses Selektionsprozesses könnte als eine Optimierung aller Teillösungen bezüglich der forschungsleitenden Annahmen bezeichnet werden.

Für beide Aufgaben gibt es keine fertig vorgegebenen exakten Lösungen in der „Natur“ und keine externen Standards. Die stöchiometrischen Annahmen können mit chemischen Meßverfahren nicht eliminiert werden – das System bleibt immer unterbestimmt. Die Wissenschaftler sind daher zu Annahmen genötigt. Verzicht auf solche Annahmen schließt bemerkenswerten Fortschritt geradezu aus, bedeutet Kapitulation und Verzicht auf jeglichen Erfolg. Unzutreffende Annahmen können durchaus fruchtbar und fehlgeleitete Spekulationen durchaus reizvoll sein; sie schließen einen gewissen Erfolg und Anerkennung keineswegs aus. Zutreffende Annahmen – sofern bekannt – werden stets honoriert und gefeiert, dies sogar um so mehr, je ausgreifen-

der und abwegiger sie erscheinen mußten. Eine Spekulation, mit ad hoc-Annahmen gegen erhebliche experimentelle Evidenz gestützt, wird später als geniale, prophetische Weitsicht gefeiert. Ein gutes Beispiel dieser Art ist die Kontroverse zwischen Jean Servais Stas und Jean Charles Marignac über die Gültigkeit der Prout'schen Hypothese.<sup>140</sup>

Gerade spekulative und aussichtslose Annahmen erweisen sich als reizvoll und weisen der Forschung die Richtung. Für die nicht selten positivistisch gesinnten Wissenschaftler des 19. Jahrhundert sind dies u. a. die Dalton'sche Atomhypothese und die damit verbundene Annahme von (absoluten) Atomgewichten, sowie die Idee einer einheitlichen Materie (Prout'sche Hypothese). Zum Zeitpunkt ihrer Publikation konnte für keine dieser Ideen eine experimentelle Methode angegeben werden, die eine irgendwie geartete „Bestätigung“ oder „Falsifikation“ ermöglicht hätte, und noch 100 Jahre später waren diese Hypothesen strittig und wurden von einigen bedeutenden Wissenschaftlern abgelehnt. Es gibt keine einzige chemische Anwendung, die ohne diese Ideen, allein mit dem Element- und dem Äquivalentbegriff nicht auch denkbar gewesen wäre. Dennoch fanden sich immer wieder Wissenschaftler die unter großen Mühen die Gültigkeit dieser Hypothesen zu bestätigen oder zu widerlegen suchten und diese Bemühungen wurden weder vergessen noch belächelt. Die erhebliche Bedeutung solcher spekulativer Fernziele für die Ausrichtung wissenschaftlichen Arbeitens muß nicht unbedingt eine Eigenart des 19. Jahrhunderts oder einer unausgereiften und mathematisch noch unzureichend erschlossenen Wissenschaft sein; die Suche nach einer einheitlichen Feldtheorie und nach Superstrings könnte eine zeitgenössische Parallele darstellen.

Wenn für die Annahme oder Ablehnung solcher wichtiger Hypothesen zu Anfang keine empirischen Kriterien bestehen und eine logisch deduktive Herleitung erst recht ausgeschlossen werden muß, können es nur externe Kriterien sein, die einen Wissenschaftler dazu bestimmen, seine Reputation und seine Kraft zu wagen. Da die Wissenschaftler des 19. Jahrhunderts, sofern sie denn einen Lehrstuhl inne hatten, in der Wahl ihrer Themen weitgehend frei waren und keine Rücksicht auf zweckgebundene Mittel und Werbung nehmen mußten, liegt es nahe, nach kulturellen, sozialen und milieubedingten Einflüssen als ausschlaggebende Faktoren zu suchen. Auf der Ebene des Individuums manifestieren sich solche Faktoren oft als Intuitionen oder ästhetische Erwägungen, wie Harmonie, Klarheit, Einheitlichkeit, Einfachheit oder Eleganz. Die Bewertung von Wissenschaft käme demnach manchmal nicht ohne unbegründeten Glauben und ästhetische Kriterien aus. Für die Wissenschaftsgeschichtsschreibung legen derartige Erwägungen einen externalistischen Ansatz nahe. Häufig sind jedoch die vorhandenen und zugänglichen Informationen für eine solch weitgehende Interpretation nicht hinreichend.

---

<sup>140</sup> Dazu: Maurice P. Crosland, *The Science of Matter*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam 1992, S. 273ff. Jean Stas, *Neue Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, die Atomgewichte und die gegenseitigen Verhältnisse derselben*, Annalen der Chemie, Supplement Bd. IV (1865/66) S. 168 – 201. Jean Charles Marignac, *Ueber die Atomgewichte der Elemente*, Annalen der Chemie, Supplement Bd. IV (1865/66) S. 201 – 206.

## 3.2 Ähnlichkeit

### 3.2.1 Zum Verständnis von Ähnlichkeit

Betrachtet man in den empirischen Wissenschaften die Relation der Ähnlichkeit, in der zwei Objekte zueinander stehen, so sollten zwei verschiedene Konzepte von Ähnlichkeit unterschieden werden. Zwei Objekte sind einander ähnlich, wenn sie ein oder mehrere wichtige Eigenschaften, die nicht näher spezifiziert sein müssen, gemeinsam haben oder wenn sie eine oder mehrere solcher wichtiger Eigenschaften, welche explizit benannt sein müssen, in ähnlicher Weise aufweisen. Das erste Konzept soll hier als Ähnlichkeit, das zweite als approximative Ähnlichkeit bezeichnet werden. Approximative Ähnlichkeit setzt somit Ähnlichkeit voraus, bzw. letztere kann durch Entwicklung geeigneter skalierbarer Eigenschaften in approximative Ähnlichkeit überführt werden. Von der Ähnlichkeit wird zumeist angenommen, daß sie die Bedingungen für eine Äquivalenzrelation – Transitivität, Symmetrie und Reflexivität – erfüllt. In diesem Fall soll von Äquivalenzähnlichkeit gesprochen werden, die sich von echter Äquivalenz nur durch ihre Beschränkung auf einzelne Aspekte unterscheidet und die im Idealfall, der Berücksichtigung aller wichtigen Eigenschaften, in Äquivalenz übergeht.

In der Regel werden diese unterschiedlichen Konzepte von Ähnlichkeit nebeneinander verwendet, z. B. wenn gesagt wird, Chlor und Brom seien einander ähnlich, weil sie beide elektronegative Elemente sind, gemeinsam im Meersalz vorkommen, in ihren Verbindungen gleichwertig sind und mit Silber schwerlösliche Salze bilden. Das gemeinsame Vorkommen und die Gleichwertigkeit sind Beispiele für Äquivalenzähnlichkeit. Wenn es ein weiteres Element gibt, dem das Chlor hinsichtlich dieser Eigenschaften ähnlich ist, dann gilt dies auch für das Brom. Äquivalenzähnlichkeit bezüglich bestimmter wichtiger Eigenschaften ist somit transitiv, und, wie sich leicht zeigen läßt, auch symmetrisch (wenn Chlor dem Brom ähnlich ist, dann auch Brom dem Chlor) und reflexiv (jedes Element ist sich selbst ähnlich).

Die Aussagen über die Elektronegativität und die Schwerlöslichkeit der Silbersalze von Chlor und Brom sind hingegen Instanzen einer approximativen Ähnlichkeit. Es gibt eine Reihe, der Elektronegativität und der Löslichkeit, d. h. eine Ordinalskala, in der jedem Element bzw. jedem Salz ein Platz zugewiesen werden kann und in dieser Reihe sind die Plätze von Chlor und Brom und von Silberchlorid und Silberbromid jeweils nicht all zu weit voneinander entfernt. Sehr viel später ist es Chemikern gelungen, die einfachen Reihen durch rationale Skalen<sup>141</sup> zu ersetzen. Der Abstand der beiden Elemente läßt sich anhand dieser Skalen quantifizieren und sollte kleiner als ein bestimmter vorgegebener Wert  $\delta$  sein. Gegebenenfalls kann der Abstand der beiden Elemente sogar mit der Länge der gesamten Skala verglichen werden, und der Quotient dieser beiden Längen sollte ebenfalls kleiner sein als ein bestimmter vorgegebener Wert; in diesen beiden Fällen, wie im Falle der Ordinalskala scheinen

---

<sup>141</sup> Im Falle der Elektronegativität erfolgte eine genaue Skalierung erst 1932 durch Linus Pauling. Das moderne Elektronegativitätskonzept hat jedoch einen Vorläufer in der auf Berzelius zurückgehenden Unterscheidung in elektronegative und elektropositive Elemente (1812) und der ebenfalls auf ihn zurückgehenden Reihe der Elektronegativität. Für die Löslichkeit von Salzen ergibt das Löslichkeitsprodukt eine logarithmische Skala.

die Axiome der Minimalität, Symmetrie und Dreiecksungleichheit erfüllt zu sein. Damit ist approximative Ähnlichkeit notwendig eine Äquivalenzrelation und scheint unter bestimmten Umständen auch durch eine einfache Metrik charakterisierbar zu sein. Es dürfte jedoch kaum möglich sein, Werte für  $\delta$  festzulegen. Ob ein bestimmter Abstand noch als ähnlich betrachtet wird oder nicht mehr, ist kontextabhängig und auch die Urteile verschiedener Personen können in solchen Fällen weit voneinander differieren.

Betrachtet man jedoch einige für das Periodensystem und seine Entwicklung relevante, praktische Beispiele chemischer Ähnlichkeit, so wird schnell klar, daß die Annahme einer Äquivalenzähnlichkeit zu stark ist und scheitern muß. So gibt es Fälle, in denen die Ähnlichkeit, die von Chemikern angewendet wird, keine symmetrische Relation ist. Charles Friedel und Albert Ladenburg z. B. konstatieren 1867 erstmalig die Ähnlichkeit von Kohlenstoff und Silizium bezüglich der Art der gebildeten Verbindungen:

Wir glauben durch die Resultate dieser Arbeit gezeigt zu haben, daß auch die sogenannten anorganischen Elemente fähig sind, Verbindungen einzugehen, die denen des Kohlenstoffs analog konstituiert sind – gewissermaßen demselben Typus angehören.<sup>142</sup>

Aussagen dieser Art haben, wie Amos Tversky feststellte, eine Richtung. Der bereits sehr weitreichend untersuchte Kohlenstoff, der in der Mehrzahl aller bekannten chemischen Verbindungen enthalten ist, dient als Prototyp und das noch nahezu unbekanntes Silizium als Variante.<sup>143</sup> Die umgekehrte Aussage, daß die Chemie des Kohlenstoffs der des Siliziums ähnlich sei, klingt auch heute noch ein wenig befremdlich.

Ein weiterer Unterschied zwischen Äquivalenzähnlichkeit und chemischer Ähnlichkeit ist, daß im Falle der letzteren das Axiom der Transitivität keineswegs erfüllt sein muß. So gilt z. B. der Sauerstoff des öfteren als dem Chlor ähnlich, nicht aber als dem Brom, das jedoch wiederum als dem Chlor ähnlich gilt. Zudem gibt es eine ganze Reihe von Elementen, die neben der chemischen Ähnlichkeit zu den Elementen ihrer Gruppe noch zu einem weiteren Element in einer sehr starken Ähnlichkeitsrelation stehen. So etwa Blei zu Barium durch den Inert-Paar-Effekt und die sogenannte Lanthanidenkontraktion. Lithium steht zu Beryllium und Magnesium zu Aluminium in der sogenannte Schrägbeziehung, womit die besondere Ähnlichkeit dieser Elementpaare eine eigene Benennung erfährt. Dadurch derartige Beziehungen sind Barium und Blei einander sehr ähnlich, nicht aber Strontium und Blei oder Kohlenstoff und Barium.<sup>144</sup> Der Grund für die fehlende Transitivität sind die unterschiedlichen Eigenschaftsbündel, welche die Ähnlichkeitsrelation zwischen den verschiedenen Elementen konstituieren. Also letztlich die Tatsache, daß im Falle der Ähnlichkeit die Eigenschaften nicht spezifiziert sind und somit variieren können. Das es sich in dem Beispiel nicht um einen Sonderfall handelt mag ein Blick auf die Ähnlichkeitsverhält-

<sup>142</sup> C. Friedel und A. Ladenburg, *Ueber das Siliciumchloroform und dessen Derivate*, *Annalen der Chemie*, **143** (1867) S. 128.

<sup>143</sup> A. Tversky, *Features of Similarity*, *Psychological Review*, **84** (1977) S. 328.

<sup>144</sup> Eine solche Art Ähnlichkeit wäre vielleicht am einfachsten durch das auf Ludwig Wittgenstein zurückgehende Konzept der Familienähnlichkeit zu beschreiben, doch besitzt dieses aufgrund seiner nahezu universellen Anwendbarkeit noch weniger Gehalt als die hier zugrund gelegten Konzepte von Ähnlichkeit.

nisse innerhalb einer Gruppe verdeutlichen: Blei ist dem Zinn und dem Kohlenstoff ähnlich, denn es handelt sich um vierwertige Elemente. Blei und Zinn sind aber zudem Metalle und können beide auch zweiwertig sein. Auch innerhalb einer Gruppe variiert die Ähnlichkeit hinsichtlich der Eigenschaften. Chemische Ähnlichkeit ist somit häufig eine nicht transitive und manchmal eine nicht symmetrische Relation, also keine Äquivalenzrelation. Auch wenn in Aussagen über die Ähnlichkeit von chemischen Elementen approximative Ähnlichkeit einfließen kann, ist die chemische Ähnlichkeit, wie sie für die Entwicklung des Periodensystems von konstitutiver Bedeutung war – entgegen der Annahme von Hettema und Kuipers<sup>145</sup> – keine Äquivalenzrelation. Und dies gilt auch noch wenn wir heute in diesem Kontext von Ähnlichkeit sprechen. Und eine nicht symmetrische und nicht transitive Ähnlichkeit kann natürlich auch nicht qualitativ durch eine Metrik beschrieben werden.

Entgegen der Annahme dieser Autoren ist auch nicht zu erwarten, daß eine Ähnlichkeitsrelation genau die Äquivalenzklasseneinteilung erzeugt, die den Elementgruppen des Periodensystems entspricht. So sind z. B. die Schwermetalle Blei und Barium in vieler Hinsicht einander sehr viel ähnlicher als Blei und Kohlenstoff, die doch beide in der IV. Hauptgruppe stehen. Blei ist in der großen Mehrzahl seiner Verbindungen zweiwertig, wie Barium. Und einige dieser Bleiverbindungen sind mit den entsprechenden Bariumverbindungen isomorph. So wurde Blei verschiedentlich der Familie der Erdalkalimetalle als Nachfolger des Bariums zugeschlagen, etwa von Jean-Baptiste Dumas in seinem System von 1857<sup>146</sup> oder auch von Dimitri Mendelejew in seiner ersten Skizze des Periodensystems vom 17. Februar 1869.<sup>147</sup> Um die Gruppen eines Periodensystems als Ähnlichkeitsklassen zu erzeugen, braucht man auf jeden Fall zusätzliche theoretische Annahmen, denn ein Periodensystem basiert eben gerade nicht allein auf Ähnlichkeit wie einige der älteren Systeme.

Nelson Goodman kritisierte eine derartige Konzeption von Ähnlichkeit über wichtige Eigenschaften, wie sie gerade skizziert wurde, sehr heftig. Im „siebten Streich“ gegen die Ähnlichkeit führt er aus, daß zwei beliebige Objekte in einem beliebigen Universum unter ihren unendlich vielen Eigenschaften immer auch unendlich viele Eigenschaften gemeinsam haben und daß der Rekurs auf wichtige Eigenschaften lediglich eine Verschiebung des Problems bewirkte, da Wichtigkeit sehr flüchtig und kontextabhängig sei.<sup>148</sup> Diese Kritik mag zutreffen, wenn die Welt aus einer Ähnlichkeitsrelation heraus konstituiert werden soll, wie in Rudolf Carnaps „Aufbau“. In der vorliegenden Arbeit soll die Rekonstruktion jedoch reflektiv erfolgen, d. h. die Bestimmung, welche Eigenschaften wichtige Eigenschaften sind, erfolgt nicht durch eine Festlegung ex ante, sondern durch eine historische Analyse tatsächlicher Konzeptionen. Der Kontext ist damit eindeutig festgelegt. So können etwa aus der Gruppierung von Elementen in verschiedenen historischen Systemen Rückschlüsse auf

---

<sup>145</sup> H. Hettema, T. A. F. Kuipers, *The Periodic Table – Its Formalization, Status, and Relation to Atomic Theory*, Erkenntnis **28** (1988) S. 393.

<sup>146</sup> Jean-Baptiste Dumas, *Ueber die Aequivalentgewichte der einfachen Körper*, Annalen der Chemie, **105** (1858) S. 74 – 108 (aus Compt. rend. **45** (1857) S. 709 – 731).

<sup>147</sup> Don C. Rawson, *The Process of Discovery: Mendeleev and the Periodic Law*, Annals of Science, **31** (1974) S. 201.

<sup>148</sup> Nelson Goodman, *Seven Strictures on Similarity*, in: *Problems and Projects*, The Bobbs-Merrill Company Inc., Indianapolis 1972, S. 443f.

die zugrunde gelegten Aspekte der Ähnlichkeit gezogen werden. Eindeutiger sind jene Fälle, in denen Autoren aufgrund bestimmter Eigenschaften für die Gruppierung bestimmter Elemente argumentieren.

Die vorgeschlagene Auffassung hat den Nachteil, daß chemische Ähnlichkeit abhängig wird einerseits von den verschiedenen Persönlichkeiten, die dieses vage aber wichtige Konzept anwenden, und andererseits von den jeweils gültigen chemischen Theorien und den an diese gekoppelten chemischen Eigenschaften. Aber auf diese Weise kann chemische Ähnlichkeit auch zu einem interessanten philosophisch-historischen Forschungsgegenstand avancieren, zu einem wichtigen Konzept chemischer Lehre und Forschung, welches sich je nach Zeit und Zweck wandelt und so wie Atomgewicht und Valenz eine Geschichte hat, in der sich aufgrund seiner weitläufigen Bedeutung die Geschichte der gesamten Disziplin widerspiegelt.

Eine Kritik anderer Art wurde von Willard van Orman Quine in seinem Aufsatz über natürliche Arten gegen die Ähnlichkeit in der Wissenschaft vorgebracht. Quine hält Ähnlichkeit, wie die mit ihr zusammenhängenden natürlichen Arten, für nicht logisch oder mathematisch definierbar und kommt zu dem Schluß, daß Ähnlichkeit aus der Wissenschaft eliminiert und durch theoretischere Konzepte ersetzt werden müsse. Diese Ersetzung sei ein Merkmal wissenschaftlichen Fortschritts und der vollständige Verzicht auf Ähnlichkeit ein Charakteristikum einer ausgereiften Wissenschaft.<sup>149</sup> Eine These dieser Art setzt ein genaues Verständnis der Ähnlichkeit und ihrer Anwendung voraus. Zwar lassen sich tatsächlich in der Chemie Beispiele für den Übergang von Ähnlichkeit zu approximativer Ähnlichkeit und zu „theoretischeren“, formal exakteren Konzepten wie der Valenz finden, doch folgt daraus keineswegs, daß die Anwendung der chemischen Ähnlichkeit abnimmt, da ja gleichzeitig neue Anwendungsbereiche für oder besser durch diese vage Relation erschlossen werden können. Eine Wissenschaft die auf individuelle Eigenschaften zielt und von Ausnahmen geprägt wird, kann möglicherweise weniger auf das Konzept der Ähnlichkeit verzichten, als eine Wissenschaft, die allgemeingültige Gesetze zu etablieren sucht, wie die Physik. Eine Bewertung der These Quines würde eine Geschichte der Ähnlichkeit in verschiedenen Wissenschaften voraussetzen.

### 3.2.2 Die Ähnlichkeitsrelation

Wenn die Relation der chemischen Ähnlichkeit von Elementen wie in Amos Tversky's *Feature matching model* als ein Vergleich hinsichtlich verschiedener Eigenschaften konzipiert werden soll, dann ist eine wichtige Frage, wieviele Eigenschaften berücksichtigt und ob alle gleich und jedesmal berücksichtigt werden sollen, zumal die Zahl der Eigenschaften geradezu beliebig groß ist und die Zahl der Eigenschaften, die in einer Wissenschaft zu einem bestimmten Zeitpunkt wichtig sind zumindest recht groß ist. Damit verbunden ist die Behandlung redundanter Eigenschaften, wie z. B. Isomorphie und gleiche Stöchiometrie in analogen Verbindungen, wobei Isomorphie gleiche Stöchiometrie voraussetzt, aber nicht umgekehrt.

Hier ergibt sich sofort die Frage des Zweckes der Betrachtung. Soll ein gegebenes System als ein mögliches Ergebnis einer Ähnlichkeitsrelation mit bestimmten

---

<sup>149</sup> W. V. Quine, *Natural Kinds* aus *Ontological Relativity and other essays*, Columbia University Press, New York 1969, S. 114 – 138.

Aspekten erklärt werden, wird man geneigt sein, es als Resultat einer Ähnlichkeit, hinsichtlich einer möglichst kleinen Zahl wichtiger Eigenschaften darzustellen, solange dies den historischen Daten nicht widerspricht. Geht es dagegen darum, die aus der Anwendung der Ähnlichkeit in einem gegebenen System herrührenden didaktischen Möglichkeiten und praktischen Anwendungen darzustellen, so wird man eine möglichst große Zahl von Ähnlichkeitsaspekten anführen, mit der Einschränkung natürlich, daß diese Eigenschaften zu dem gewählten Zeitpunkt relevant sind.

Daß unterschiedliche Eigenschaften verschieden gewichtet werden, darf nicht Wunder nehmen. Ein Problem wird dies erst, wenn man zu einer quantitativen formalen Behandlung übergeht und versucht, diese Gewichtung festzuschreiben. Hier erscheint ein analoges Problem, wie bei dem Versuch, approximative Ähnlichkeit durch eine Metrik zu beschreiben. Eben die gleiche Vagheit, die das Konzept der Ähnlichkeit so universell und einfach anwendbar macht, steht einer formal exakten Behandlung entgegen. Es besteht eine gewisse Überzeugung, daß Ähnlichkeit ein entscheidendes Instrument ist, um die Welt einzuteilen und diese Teile zu bestimmten Typen und natürlichen Arten zusammenzufügen; nach Ähnlichkeit wird die Welt geordnet. Doch was ist das für eine „Ordnung“ im formalen Sinne, wenn die Ordnungsrelation gemäß empirischer Befunde nicht transitiv und nicht symmetrisch, und in einigen Fällen nicht einmal reflexiv ist? Macht es irgendeinen Sinn zu sagen, eine bestimmte Äquivalenzklasseneinteilung sei das Ergebnis der Anwendung einer solchen Ähnlichkeitsrelation auf eine Menge von Elementen?

Eine adäquatere Betrachtungsweise der Anwendung einer Ähnlichkeitsrelation ist möglicherweise ein Verband, der lediglich ein Infimum und ein Supremum sowie Symmetrie der Relation erfordert, aber keine Transitivität. Ein Verband dürfte daher sehr geeignet sein, die Ähnlichkeitsbeziehungen zwischen den Elementen einer Menge darzustellen, doch könnte es schwierig sein, graduelle Abstufungen und eine auf verschiedene wichtige Eigenschaften gegründete Ähnlichkeit auf diese Weise darzustellen. Ein Ausweg wäre die Anwendung einzelner Ähnlichkeitsrelationen auf die Menge der Elemente, auf der so verschiedene Verbände entsprechend den unterschiedlichen Aspekten von Ähnlichkeit erzeugt würden; diese Betrachtungen bleiben jedoch qualitativ.

Wo eine formale, quantitative Behandlung einer auf Ähnlichkeitsrelationen gegründeten Einteilung glückt, braucht man die Ähnlichkeit nicht mehr. Das ist vielleicht die Quintessenz von Quines Konzept des wissenschaftlichen Fortschritts. Umgekehrt können wir nicht formal quantitativ arbeiten, wenn wir Ähnlichkeit thematisieren wollen. Formale Mittel mögen nützliche Modelle sein, um Intuitionen zu erhärten oder zu erläutern, aber wenn man versucht diese Instrumente bis zur praktischen Anwendbarkeit präzise auszuarbeiten, verpufft der Gegenstand der Betrachtung. Eine interessante Ähnlichkeitsrelation, die mehrere Aspekte berücksichtigt, liefert daher nicht eine vorgegebene Einteilung, sondern die vorgegebene Klasseneinteilung sollte ein mögliches Ergebnis einer solchen Relation sein. Wenn deren Aspekte in den historischen Kontext der Klasseneinteilung passen, könnte diese Relation helfen, Wissenschaft und Wissenschaftler jener Zeit besser zu verstehen.

### 3.2.3 Verwandtschaft als Ähnlichkeit bei Johann Ludwig Meinecke (1819)

Die Idee, chemische Verwandtschaft auf Ähnlichkeit zu gründen, die heute als selbstverständlich erscheint, war keineswegs immer die vorherrschende Ansicht. Ursprünglich wurden jene Körper als nahe verwandt angesehen, die auf das heftigste und innigste miteinander reagierten. So sah sich Johann Ludwig Meinecke (1781 – 1823), Professor der Physik, Chemie und Naturgeschichte an der Universität Halle und seit 1820 Mitherausgeber von Schweiggers Journal für Chemie und Physik, noch 1819 genötigt, in einer Anmerkung zum Titel seines Aufsatzes *Ueber den stöchiometrischen Werth der Körper, als ein Element ihrer chemischen Anziehung*,<sup>150</sup> klarzustellen, was unter „Verwandtschaft“ in der Chemie zu verstehen sei:

Ich vermeide absichtlich das Wort „Verwandtschaft“, das in seiner gewöhnlichen Bedeutung aus der Chemie durchaus verbannt werden muß. Wäre dieser Ausdruck bloß dunkel und unschicklich, so könnte man denselben mit anderen alchimistischen Ueberbleibseln, die eine poetische Seite haben mögen, allenfalls noch dulden: allein er ist nach richtigen Begriffen ganz sinnverwirrend, sprachwidrig und unrichtig. Chemisch verwandte Körper sind solche, welche eine nahe gleiche Stellung zu den übrigen Körpern, eine ähnliche Verbindungsweise und überhaupt eine gleichartige Natur haben, wie Schwefel, Arsenik, Phosphor, oder Chlorin, Stickstoff, Jodin, oder wie die Reihen der Kalien und Erden. In diesem richtigen Sinne ordnet der Naturforscher die Körper in Familien oder Sippschaften. Die chemische Anziehung ist der Verwandtschaft gerade entgegengesetzt: denn verwandte Stoffe haben die geringste Anziehung für einander. Sollten nun keine Widersprüche, z. B. in mineralogisch-chemischen Darstellungen entstehen, so müssen entweder die Naturforscher überhaupt, oder die Chemiker insbesondere, ihren bisherigen Begriff von verwandten Körpern aufgeben: die Entscheidung ist nicht schwer. Die chemische Anziehung wird durch das Beiwort „chemisch“ oder „elektrisch“ hinlänglich von der mechanischen Anziehung oder Gravitation unterschieden; und vielleicht möchte sich auch ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Anziehungen aufweisen lassen.<sup>151</sup>

Die Bedeutung der hier angezeigten Wende der modernen Chemie am Beginn des 19. Jahrhunderts zu einer auf ähnlichen Eigenschaften – physikalischen wie chemischen – beruhenden Vorstellung von Verwandtschaft für alle Klassifikationssysteme einschließlich des Periodensystems, kann kaum überschätzt werden. Die angegebenen Beispiele, S, As, P und Cl, I, N sowie Alkalimetalle zeigen, wie sich die neue Sicht unmittelbar fruchtbar auswirkt, auch wenn hier Eigenschaften wie Brennbarkeit und der Aggregatzustand bei normalen Temperaturen eine wesentliche Rolle spielen. Im weiteren erwähnte Meinecke auch die verwandten Paare Baryt und Strontian, (9,500 : 6,500), Kalk und Talk (3,500 : 2,500) sowie Kali und Natron (6,000 : 4,000) und das „merkwürdige Zahlverhältnis dieser Massen“. Der Tendenz der Massen parallel fand Meinecke eine Tendenz im Verhalten der gelösten Oxide gegenüber Säuren: Die Basizität nehme mit dem Äquivalentgewicht ab.<sup>152</sup> Zu dem Paar Kalium Natrium geselle sich als nächstes das Lithion (2,250) und als letzter und zahlenmäßig nicht ganz passend der „rätselhafte Ammoniak“ (2,125). Die aus heutiger Sicht

<sup>150</sup> Johann Ludwig Meinecke, *Ueber den stöchiometrischen Werth der Körper, als ein Element ihrer Anziehung*, Journal für Chemie und Physik, **27** (1819) S. 39 – 47.

<sup>151</sup> Ebenda, S. 39f.

<sup>152</sup> Ebenda, S. 42.

denkwürdigste Frucht dieser Zusammenstellungen ist die der „cohärenden und feuerbeständigen Metalle Wolfram, Molybdän und Chrom“<sup>153</sup>, der vollständigen heutigen sechsten Nebengruppe des Periodensystems. Zum Abschluß findet sich eine Zusammenstellung der Elementpaare Beryllium-Aluminium, Thorium-Zirkonium und Yttrium-Silizium mit ihren jeweiligen Oxiden und stöchiometrischen Massen. Meinecke sah in diesen Verwandtschaften ein größeres System, wie er in einer Anmerkung deutlich machte.

Daß hier in der kalischen Reihe gerade sechs Hauptglieder und zwar paarweise vorkommen ist zwar kein Zufall zu nennen (und wer vermag auch in der Natur wie in der Welt überhaupt den Gedanken eines Zufalls zu ertragen?) allein für unsere Untersuchung nicht wesentlich. So viel ist gewiß: es gibt unter den chemischen Stoffen Grundsätze und Mittelglieder, die in einigen Gegenden der Körperreihen in weitem Abständen stehen, in andern wieder in Zwischenglieder zerfallen, und dadurch einen zusammenhängenden, aber mehr oder weniger fein gegliederten oder ausgearbeiteten Bau darstellen.<sup>154</sup>

Aspekte der chemischen Ähnlichkeit von Elementen nach Meinecke sind zunächst die Eigenschaften der Oxide, ihr Verhalten in Wasser und gegenüber Säuren. Elemente werden somit – wie angekündigt – als Konstituenten von Verbindungen und bezüglich ihres Verhaltens in diesen verglichen. Hinzu kommen die Äquivalentverhältnisse der Elemente und ihrer Oxide, die parallel betrachtet werden, wodurch eine stöchiometrische Ähnlichkeit ins Spiel gebracht wird, die implizit eine Ähnlichkeit bezüglich der Valenz enthält. Wären die Atomgewichte zu Meineckes Zeit genauer bekannt gewesen, wäre dieser Vorgehensweise vermutlich einige Bedeutung beschieden gewesen. Zuletzt kommen physikalische Eigenschaften, wie Aggregatzustand, Feuerbeständigkeit oder Brennbarkeit des Elementes. Die große Gewichtung der Oxide bezüglich der Ähnlichkeit von Elementen, sollte die Chemie noch über einen längeren Zeitraum dominieren.

### 3.2.4 Chemische Ähnlichkeit von Elementen bei Leopold Gmelin (1843)

Leopold Gmelin (1788 – 1853) gilt als einer der Pioniere der chemischen Dokumentation. 1817 hatte er mit der Herausgabe eines dreibändigen Handbuchs der Chemie begonnen. 1843 erschien der erste Band, der auf acht Bände angewachsenen vierten Auflage. Es war die letzte von Gmelin persönlich bearbeitete Ausgabe des bis heute fortgeführten „Gmelin“. In dieser Ausgabe findet sich eine Klassifikation aller 55 bis zum Jahre 1841 entdeckten chemischen Elemente aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit. Gmelins Ähnlichkeitsordnung gehört somit zu den ersten und neben dem System Franklands von 1866<sup>155</sup> auch zu den umfangreichsten Systemen dieser Art. Zur Rekonstruktion der Gmelin'schen Vorstellungen von chemischer Ähnlichkeit bezüglich der Elemente kann auf das System selbst<sup>156</sup> und die zugehörigen Erläuterungen zurückgegriffen werden, sowie auf zwei Abschnitte, mit Anmerkungen über den

<sup>153</sup> Ebenda, S. 43.

<sup>154</sup> Ebenda, S. 44.

<sup>155</sup> Edward Frankland, *Lecture Notes for Chemical Students*, John van Voorst, London 1866, S. 32. Das System ist im Anhang reproduziert.

<sup>156</sup> Leopold Gmelin, *Handbuch der Chemie*, 4. Aufl. Heidelberg 1843 – 1852, Bd. I, S. 457.

Aufbau des Handbuchs und seiner Einteilung.<sup>157</sup> Sein System basiert auf einer Einteilung der Elemente in Ähnlichkeitsklassen: Entscheidend ist die Teilung in elektro-negative und elektropositive Elemente.

O		N		H
F	Cl	Br	J	L
				Na
				K
S	Se	Te		Mg
				Ca
				Sr
				Ba
P	As	Sb		G
				Y
				Ce
				La
C	B	Si		Zr
				Th
				Al
				Sn
				Cd
				Zn
				Mo
				V
				Cr
				U
				Mn
				Co
				Ni
				Fe
				Bi
				Pb
				Ag
				Hg
				Cu
				Os
				Ir
				R
				Pt
				Pd
				Au

**Abb. 2:** Das System der Elemente von Leopold Gmelin aus dem Jahre 1843.<sup>158</sup>

Gmelin kommentiert sein Elementensystem folgendermaßen:

Die einfachen Stoffe können auch je nach ihren physischen und chemischen Verhältnissen in Gruppen vereinigt, und diese wieder nach ihren Aehnlichkeiten zusammengestellt werden. Ein unvollkommener Versuch dieser Art ist der folgende; bloß wenn man die Elemente nicht auf einer Fläche, sondern in einem Körpernetze zusammengestellt, wird eine genügende Anordnung gelingen.

Die in einer Reihe neben einander stehenden Elemente haben gewisse Aehnlichkeiten. Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff stehen einzeln; ihnen analoge Elemente sind nicht bekannt. Links stehen die Gruppen der mehr elektronegativen, rechts die der mehr elektropositiven Elemente.<sup>159</sup>

Das Skelett dieses Systems bildet, wie sich durch Vergleich leicht zeigen läßt, die von Berzelius im Rahmen seiner elektrisch dualistischen Theorie der chemischen Bindung aufgestellte Reihe der Elemente nach ihrer Elektronegativität.

*Elektronegative:* O, S, N, F, Cl, Br, I, Se, P, As, Cr, V, Mo,  
W, B, C, Sb, Te, Ta, Ti, Si, H.

*Elektropositive.* Au, Os, Ir, Pt, Rh, Pd, Hg, Ag, Cu, U, Bi, Sn, Pb,  
Cd, Co, Ni, Fe, Zn, Mn, Ce, Th, Zr, Al, Y, G, Mg, Ca, Sr, Ba, L, Na, K.<sup>160</sup>

Es gibt bei Gmelin keine genauen Angaben über die Herkunft dieser Reihe, bzw. darauf, wie Berzelius sie entwickelt und aufgestellt hat. Dieser selbst gibt zu, „dass diese Ordnung in vielem nach Gutdünken gemacht ist, und dass, wenn es eine strenge Art ihrer Prüfung gäbe, vielleicht nur wenige der darin aufgezählten Körper ihren Platz behalten würden.“<sup>161</sup> Diese Reihe selbst dürfte somit bereits ein Produkt von Ähnlichkeitserwägungen sein.

<sup>157</sup> Ebenda, S. 475f, sowie Bd. II, S. 1f.

<sup>158</sup> Leopold Gmelin, *Handbuch der Chemie*, 4. Auflage, Heidelberg 1843 -1852, Bd. I (1843), S.457.

<sup>159</sup> Ebenda, S. 457.

<sup>160</sup> Ebenda, S. 151.

<sup>161</sup> Jöns Jacob Berzelius, *Lehrbuch der Chemie*, 5. Aufl., Arnold'sche Buchhandlung, Dresden 1843, S. 119.

Im Gegensatz zu Berzelius war Gmelin lange Zeit ein Anhänger des Äquivalentgewichtskonzeptes. In der Vorrede zur vierten Auflage seines Handbuchs bekennt er, daß er „entschieden zu der atomistischen Hypothese übergetreten“ sei, da diese „bei weitem die wahrscheinlichste ist, [und] am meisten fähig, Aufschluß über die innersten Vorgänge der chemischen Erscheinungen zu gewähren“.<sup>162</sup> Atomgewichte werden von Gmelin aber allem Anschein nach noch nicht für sein System berücksichtigt. Zwar sind fünf der Gmelin'schen Gruppen nach aufsteigendem Atomgewicht geordnet, doch entspricht diese Ordnung auch der Abfolge der Elemente in der elektronegativen Reihe, bzw. den Tendenzen der Reaktivität in den chemischen Gruppen.

Er beschränkt sich auch gemäß der Anzahl der Elemente in seinen Gruppen nicht auf Triaden, sondern erweitert diese, wo immer es ihm geboten scheint. So sind alle vier seinerzeit bekannten Halogenide, Erdalkalimetalle und Erden jeweils in einer Gruppe zusammengefaßt, ebenso die fünf bekannten Platinmetalle (darunter das Ruthen, das später in Ruthenium und Rhodium getrennt wird) zusammen mit dem Gold. Gmelins System sollte daher nicht einfach als ein erweitertes Triadensystem gesehen werden, wie dies so oft geschehen ist.<sup>163</sup>

Weiterhin ist auffällig, daß Wismuth noch nicht den Pnicogenen zugeordnet ist und daß Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff keiner der Gruppen zugeordnet sind, was für letzteren bis heute gilt und ansonsten bereits andeutet, daß Gmelins Auffassung von Elementen eine sehr wesentlich „elementare“ und weniger die eines Konstituenten von Verbindungen ist, wie das später bei Odling oder Mendelejew der Fall ist. Als Verbindungen werden lediglich die Sauerstoffverbindungen berücksichtigt, und wohl nicht zufällig beginnen das System und das Handbuch mit diesem Element, von dem Verbindungen mit nahezu allen anderen Elementen bekannt sind. Gmelin präsentiert sich so als später Vertreter der antiphlogistischen Schule.<sup>164</sup> Die Berücksichtigung dieser Verbindungen dürfte der Grund für die Zusammenfassung der ihm bekannten seltenen Erden in einer Gruppe sein. Ferner teilt er die Metalle anhand ihrer Reduzierbarkeit in Edle und Unedle Metalle. Für deren weitere Differenzierung in der unteren Hälfte des Systems rekurriert er vor allem auf physikalische Eigenschaften. An anderer Stelle erläutert er die Einteilung der „schweren Metalle“, deren spezifisches Gewicht zwischen „5,308 und 22,000“ liegt:

a. Unedle, nicht für sich reducible; und diese sind

α. *Spröde*, und zwar

αα. *Schwierig schmelzbare*. - Titan, Tantal, Scheel, Molybdän, Vanad, Chrom, Uran und Mangan.

ββ. *Leicht schmelz- oder verdampfbare* - Arsen, Antimon, Tellur und Wismuth.

β. *Dehnbare*. - Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer.

---

<sup>162</sup> Leopold Gmelin, *Handbuch der Chemie*, 4. Auflage, Buchhandlung Karl Winter, Heidelberg 1843, Bd. I (1843), S.IV.

<sup>163</sup> J. W. van Spronsen, *The Periodic System of chemical Elements*, Elsevier, Amsterdam 1969, S. 70.

<sup>164</sup> Tatsächlich hatte Leopold Gmelin 1815 im Labor von Nicolas-Louis Vauquelin gearbeitet, der ein Schüler und Mitarbeiter von Antoine Francois de Fourcroy war, welcher noch mit Antoine Lavoisier zusammen gearbeitet hatte.

b. *Edle, für sich reducierbare Metalle* - Quecksilber, Silber, Gold; Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium.<sup>165</sup>

Gemeinsames Vorkommen mag ein Aspekt der Ähnlichkeit bei Gmelin sein, spielt aber für die Klassifizierung keine Rolle. Die Unterscheidung von Metallen und Nichtmetallen ist dagegen wichtiger, aber für die Zuordnung der Gruppen nicht entscheidend (siehe die Gruppen P, As, Sb und S, Se, Te).

Über die Anordnung der Nichtmetalle gibt Gmelin leider nur unzureichend Auskunft, sodaß Aussagen über Ähnlichkeit hier sehr viel spekulativer werden als bei den Metallen. So könnte ein Grund für die Zusammenfassung von S, Se, und Te die heftige Reaktion mit Metallen sein (in dieser Hinsicht vergleicht Gmelin Schwefel und Selen),<sup>166</sup> oder schlicht, daß diese Elemente bereits 1829 von Johann Wolfgang Döbereiner zu einer Triade zusammengefaßt worden waren. Noch schwieriger ist die Situation bei den beiden Gruppen Ti, Ta, W und Cr, V, Mo; hier könnten auch Symmetriewägungen bezüglich des Systems als Ganzem eingeflossen sein.

Gmelins Ähnlichkeitsrelation berücksichtigt also im wesentlichen nur drei übergeordnete Aspekte in hierarchischer Folge, von denen nur die beiden ersten chemischer Natur und zudem nicht unabhängig voneinander sondern weitgehend redundant sind. Die einzelnen Aspekte sind überwiegend Instanzen approximativer Ähnlichkeit (Tabelle 2).

1. Stellung in der Elektronegativitätsreihe	2. Verhalten gegenüber Sauerstoff	3. Physikalische Eigenschaften	
	Intensität der Reaktion mit H <sub>2</sub> O: 1. heftig, 2. langsam, 3. nur mit Säure, 4. gar nicht	Nur für Elemente mit einem spezifischen Gewicht > 5,3	
	Oxide in H <sub>2</sub> O: 1. stark alkalisch, 2. alkalisch, 3. schwer löslich, 4. schwach sauer, 6. sauer, 7. stark sauer	spröde	Duktil
	reduzierbar durch: 1. Reduktionsmittel, 2. Erhitzen	schmelzbar oder flüchtig	Schwer Schmelzbar
	an der Luft: 1. Brennbar, 2. Nicht brennbar		

**Tab. 2:** Aspekte der Ähnlichkeit bei Leopold Gmelin 1843.

<sup>165</sup> Leopold Gmelin, *Handbuch der Chemie*, 4. Auflage, Buchhandlung Karl Winter, Heidelberg 1844, Bd. II, S.2.

<sup>166</sup> Leopold Gmelin, *Handbuch der Chemie*, 4. Auflage, Buchhandlung Karl Winter, Heidelberg 1843, Bd. I (1843), S. 672.

Elemente	Eigenschaften
L Na K	sehr elektropositiv, stark alkalische Oxide, Reaktion mit H <sub>2</sub> O heftig, Reduktionsmittel erforderlich
Mg Ca Sr Ba	sehr elektropositiv, alkalische Oxide, Reaktion mit H <sub>2</sub> O langsam, Reduktionsmittel erforderlich
G Y Ce La	elektropositiv, alkalische Oxide, Reaktion mit H <sub>2</sub> O nur mit Säure, Reduktionsmittel erforderlich
Zr Th Al	elektropositiv, stabile Oxide (nicht schmelzbar), Reaktion mit H <sub>2</sub> O nur mit Säure, Reduktionsmittel erforderlich
Sn Cd Zn	elektropositiv, Reaktion mit H <sub>2</sub> O nur mit Säure, Reduktionsmittel erforderlich, schwer, duktil, leicht schmelzbar
U Mn Co Ni Fe	elektropositiv, Reaktion mit H <sub>2</sub> O nur mit Säure, Reduktionsmittel erforderlich, schwer, duktil, schwer schmelzbar
Bi Pb Ag Hg Cu	schwach elektropositiv, Reaktion mit H <sub>2</sub> O nur mit Säure, reduzierbar durch Erhitzen, schwer, duktil, leicht schmelzbar
Os Ir R Pt Pd Au	schwach elektropositiv, reduzierbar durch Erhitzen, schwer, duktil, schwer schmelzbar
Mo V Cr	schwach elektronegativ, Reaktion mit H <sub>2</sub> O nur mit Säure, Reduktionsmittel erforderlich, schwer, spröde, schwer schmelzbar
Ti Ta W	schwach elektronegativ, Reaktion mit H <sub>2</sub> O nur mit Säure, Reduktionsmittel erforderlich, schwer, spröde, schwer schmelzbar <sup>167</sup>
C B Si	elektronegativ, brennen an der Luft, Oxide schwach sauer
P As Sb	elektronegativ, brennen an der Luft, Oxide sauer
S Se Te	sehr elektronegativ, brennen an der Luft, Oxide stark sauer
F Cl Br J	sehr elektronegativ, brennen nicht an Luft <sup>168</sup> , Oxide stark sauer

**Tab. 3:** Versuch einer Klassifikation der Elemente nach Gmelin mit einer anhand seines Handbuches rekonstruierten Ähnlichkeitsrelation.

Das Verhalten der Elemente gegenüber Sauerstoff ermöglicht im groben Zügen die geeignete Aufteilung der Elektronegativitätsreihe in geeignete Abschnitte und einige wenige Umordnungen. Die Zusammenstellung der von Gmelin berücksichtigten Aspekte chemischer Ähnlichkeit erklärt sofort, warum Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff nicht in das System eingegliedert werden können. Sauerstoff hat keine signifikanten Reaktionen mit sich selbst und Wasserstoff reagiert zwar mit Sauerstoff zu Wasser, hat aber anschließend keine signifikanten Reaktionen mit eben diesem. Sauerstoff und Wasser bzw. das Verhalten gegenüber diesen sind der Maßstab Gmelins und dieser Maßstab kann sich nicht selber messen. Das Verhalten des elementaren Stickstoff zum Sauerstoff wird durch die große Stabilität des Stickstoffmoleküls bzw. der N<sub>2</sub>-Dreifachbindung geprägt. Stickstoff und Sauerstoff reagieren unter den Gmelin zugänglichen chemischen Bedingungen nicht miteinander, obwohl es zahlreiche und wichtige Verbindungen der beiden Elemente gibt. Dieses Verhalten spiegelt die isolierte Position wieder. Die übrigen Gruppen zeigen dann die Merkmale in Tabelle 3.

<sup>167</sup> Die Auftrennung der Gruppen Ti, Ta, W und Mo, V, Cr ist schwer nachvollziehbar, da sich die Elemente W und Mo sowohl als Elemente als auch als Verbindungen sehr ähnlich sind.

<sup>168</sup> Leopold Gmelin, *Handbuch der Chemie*, 4. Auflage, Buchhandlung Karl Winter, Heidelberg 1843, Bd.I S. 681.

Nachdem es relativ wenige Eigenschaften sind, auf die Gmelins Einteilung aufbaut, wäre es interessant, weitere Aspekte der Ähnlichkeit aus der didaktischen Präsentation der Chemie in seinem Handbuch hinzu zu nehmen. Doch obwohl oder vielleicht auch weil die Motivation für Gmelins Einteilung in der Suche nach einer geeigneten Präsentation des gesamten Stoffes lag, wird man hier kaum fündig: Die Hinweise auf ähnliches Verhalten zweier Elemente einer Gruppe sind spärlich, Tendenzen innerhalb einer Gruppe, wie sie für moderne Darstellungen der anorganischen Chemie charakteristisch sind,<sup>169</sup> fehlen bei Gmelin, der den vielerorts reichen theoretischen Gehalt seiner heuristischen Einteilung nicht erfasste und das didaktische Potential nicht ausschöpfte.

Ein erstaunlicher Aspekt des Gmelin'schen Systems ist die Abfolge der Reihen. In der ersten Reihe stehen mit den Alkalimetallen und den Halogeniden Elemente mit der Atomizität 1,<sup>170</sup> in der zweiten Reihe mit der Atomizität 2 usw. Erst bei den weiter unten stehenden Elementen, die überwiegend den heutigen Nebengruppen zuzuordnen sind, bricht diese Einteilung zusammen. Dieses Resultat wird zum Teil durch die Elektronegativitätsreihe und ihre geeignete Teilung erzielt, die so aufgrund von Tendenzen der Reaktivität in etwa die Folge der Hauptgruppen des Periodensystems liefert. Ferner fügte Gmelin eine Symmetrie ein, indem er die Extreme der Reihe auf gleiche Höhe setzte, wodurch diese sich quasi berühren, offensichtlich weil er übergreifende Gemeinsamkeiten sah, etwa zwischen Aluminium, Thorium, Zirkonium und Silizium,<sup>171</sup> vermutlich aber auch zwischen Arsen, Antimon und den Erden.

Interessant ist auch ein Vergleich mit Ernst Lenßens Triadensystem von 1857,<sup>172</sup> das ebenfalls alle bekannten Elemente umfaßt, aber weniger auf Ähnlichkeit als auf Atomgewichtsdifferenzen gebaut ist. Nimmt man das moderne Periodensystem als Maßstab, so gibt es kaum einen Fortschritt gegenüber Gmelins System, vielmehr leidet Lenßens System zusätzlich unter der strikten und erzwungenen Einteilung in Triaden. Die bei Gmelin angedeutete zyklische Folge der Gruppen wird jedoch bei Lenßen manifest werden.

### 3.2.5 Chemische Ähnlichkeit bei Carl Alexander Martius und die Zusammenfassung der VIII. Nebengruppe (1860)

Martius (1838 – 1920) ist in München als Sohn des Botanikers Carl Friedrich von Martius geboren. Dessen Freundschaft mit dem Chemiker Justus von Liebig war für den jungen Martius, der bereits als Schüler in Liebig's München Laboratorium eine Ausbildung erhielt, höchst bedeutsam.<sup>173</sup> Nach kurzer Zeit scheint Liebig den jungen

<sup>169</sup> Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1995. Oder N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.

<sup>170</sup> Atome beider Gruppen verbinden sich mit je einem Atom Wasserstoff. Dieser Sachverhalt spielt in der modernen Einteilung keine Rolle mehr und wird auch in der Fachsprache nicht mehr ausgedrückt. Beide Gruppen haben unterschiedliche Valenzen bzw. Wertigkeiten. Daher wird an dieser Stelle der auf August Kekulé zurückgehende Term der Atomicität verwendet.

<sup>171</sup> Leopold Gmelin, *Handbuch der Chemie*, 4. Auflage, Heidelberg 1843 -1852, Bd. II, S.2.

<sup>172</sup> Ernst Lenßen, *Ueber die Gruppierung der Elemente nach ihrem chemisch-physikalischen Charakter*, *Annalen der Chemie*, **103** (1857) S. 121. Das System ist in Kapitel 3.3.3 dieser Arbeit reproduziert und wird dort auch eingehend diskutiert.

<sup>173</sup> Michael Engel, *Neue Deutsche Biographie*, Historische Kommission bei der Bayrischen Akademie der Wissenschaften (Hrsg.), Dunker & Humblot, Bd. 16, Berlin 1990, S. 312.

Martius aber seinem Freund Friedrich Wöhler empfohlen zu haben, denn spätestens seit dem Sommer 1858 arbeitete er in dessen Laboratorium in Göttingen, verkehrte aber auch regelmäßig in München bei Liebig.<sup>174</sup> Wöhler arbeitete seit etwa 1855 eng mit Henri Sainte-Clair Deville von der École Normale Supérieure in Paris zusammen. Gemeinsame Interessen waren die Chemie des Aluminiums, des Bors und der Platinmetalle. Dieser Bereich wurde bald das Arbeitsgebiet von Martius, der Anfang des Jahres 1859 eine erste von Deville und Wöhler angeregte Untersuchung über Cyanborchlorid in den *Annalen der Chemie* publizieren konnte.<sup>175</sup> Anfang 1861 folgte ein größerer Aufsatz *Über einige Cyanverbindungen der Platinmetalle*,<sup>176</sup> der die Ergebnisse der Dissertation zusammenfaßte. Martius ging anschließend durch Vermittlung Liebigs zu A. W. Hofmann nach London und wendete sich der organischen Chemie, speziell der Synthese von Farbstoffen (Martiusgelb) sowie ihrer industriellen Verwertung zu. Er gehörte 1867 mit mehreren Assistenten Hofmans zu den Begründern der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin,<sup>177</sup> nachdem er im selben Jahr bereits mit einem weiteren Schüler Hofmans, dem Chemiker Paul Mendelssohn Bartholdy,<sup>178</sup> eine chemische Fabrik gegründet hatte, die ab 1872 unter dem Namen Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (AGFA) firmierte. Als langjähriger Vorsitzender der Deutschen Chemischen Gesellschaft und Geschäftsleiter der AGFA nahm er maßgeblich Anteil an der Entwicklung des deutschen Patentrechts und an der Gründung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft (nachmalig Max-Planck-Gesellschaft).<sup>179</sup> Seine frühen Beiträge zur anorganischen Chemie gerieten dagegen in Vergessenheit.

Die Arbeit von 1861 beginnt mit der Darstellung und Trennung der Metalle, sowie der Darstellung der untersuchten Verbindungen. Die letzten drei Seiten widmet er den Beziehungen zwischen den Elementen. Dabei entwickelt er einen wichtigen Baustein des Periodensystems. Er selbst spricht von der Stellung der „Platinmetalle“ zueinander und von der „Stellung der Platinmetalle überhaupt im chemischen System“ sowie von „Gruppen“.<sup>180</sup> Doch nicht allein die Ausdrucksweise, sondern auch seine Argumentation erscheint modern und vielleicht auch deshalb heute sehr überzeugend. Martius faßt die Platinmetalle mit Eisen, Kobalt und Nickel als Gruppe zusammen. Zur Begründung führt er an: Die Bildung stöchiometrisch analoger und häufig isomorpher Zyanidkomplexe, gemeinsames Vorkommen in der Natur und un-

---

Sigrid von Moisy, *Martius in München*, in Jörg Helbig (Hrsg.), *Brasilianische Reise*, Hirmer Verlag, München 1994, S. 105 – 107.

<sup>174</sup> A. W. Hofman, *Liebig und Wöhlers Briefwechsel*, Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig 1888, Bd. 2, S. 59 (Brief Wöhlers an Liebig vom 12. 6.1858), S. 72 (Brief Wöhlers an Liebig vom Okt.1859), S. 84 (Brief Wöhlers an Liebig vom 9. 2.1860).

<sup>175</sup> C. A. Martius, *Ueber einige Borverbindungen*; *Annalen der Chemie*, **109** (1859) S. 79 – 82. Dazu auch: A. W. Hofman, *Liebig und Wöhlers Briefwechsel*, Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig 1888, Bd. 2, S. 60. (Brief Wöhlers an Liebig 2.10.1858).

<sup>176</sup> C. A. Martius, *Über einige Cyanverbindungen der Platinmetalle*, *Annalen der Chemie*, **117** (1861) S. 357 – 382.

<sup>177</sup> Fritz Welsch, *Die Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft und ihre Bedeutung für die Entwicklung der Chemie (1867 – 1892)*, NTM (Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin), **10** (1967) S. 107 – 117.

<sup>178</sup> Es handelt sich hier um einen der beiden Söhne des Komponisten Felix Mendelssohn Bartholdy.

<sup>179</sup> Hermann Grossmann, *Nachruf auf Karl Alexander v. Martius*, *Chemiker-Zeitung*, **50** (1920) S. 317f.

<sup>180</sup> C. A. Martius, *Über einige Cyanverbindungen der Platinmetalle*, *Annalen der Chemie*, **117** (1861) S. 379 und 381.

gefähr gleiche Abstufungen in Atomgewicht und Dichte, sowie überaus ähnliche physikalische Eigenschaften wie Härte, Glanz, Farbe, Dehn- und Schweißbarkeit usw., ferner die „Aehnlichkeit der Chloride und Doppelchloride der beiden Metallgruppen, vornämlich aber durch das Verhältnis in welchem die Atom- und specifischen Gewichte dieser Metalle zueinander zu stehen scheinen“.<sup>181</sup> Diese Ergebnisse faßt er in folgendem Schema zusammen:

	Fe,	Co,	Ni;	Pd,	Rh,	Ru;	Pt,	Ir,	Os;
Atomgewicht	28,	29,5,	29,5;	53,	52,	52;	99,	99,	99,5;
Spec. Gewicht	7,8,	8,5,	8,8;		11,5;			21,5;	

**Abb. 3:** Das Schema der Platingruppe von Carl Alexander Martius.<sup>182</sup>

Etwas verwirrend erscheint die Reihenfolge der Platinmetalle in diesem Schema, die der üblichen Reihenfolge der Eisengruppe gerade umgekehrt ist. Andererseits ist auf der vorhergehenden Seite das Eisen ganz korrekt dem Ruthenium und Osmium zugeordnet worden, d. h. gemäß den heutigen Gruppen. Die Zusammenstellung der Platinmetalle entsprechend ihrer Abstufung in Dichte und Atomgewicht ist – wie Martius selbst einräumt – von Carl Ernst Claus übernommen worden. Sie findet sich aber auch schon bei Johann Wolfgang Döbereiner<sup>183</sup> und war von Henry Sainte-Claire Deville ebenfalls aufgegriffen worden. Auf ihn könnten einige der von Martius verwendeten Werte zurückgehen.<sup>184</sup>

	spec. Gew.	Aeq. Gew.		spec. Gew.	Aeq. Gew.		
Ru	11,5	}		Os	21,4	}	
Rh	12,1	}	53	Ir	21,15	}	98,5
Pd	11,8	]		Pt	21,15	]	

**Abb. 4:** Das Schema von Henry Sainte-Claire Deville und H. Debray.<sup>185</sup>

Martius selbst räumt ein, daß die Atomgewichte einer „gründlichen Revision bedürfen“, die er allerdings nicht ohne ausreichende experimentelle Belege vorzunehmen wage. Seine Diskussion der Atomgewichtsabstände könnte auf Einflüsse Max von Pettenkofers (München) oder Jean-Baptiste Dumas' (Paris, vermittelt über Deville) zurückgehen.

Die Platinmetalle können auch als zwei Triaden aufgefaßt werden. (Da drei ihrer Atomgewichte jeweils scheinbar gleich sind, genügen sie der Mittelwertrelation.)

<sup>181</sup> Ebenda, S. 381.

<sup>182</sup> Ebenda, S. 381.

<sup>183</sup> J. W. Döbereiner, *Versuch zu einer Gruppierung der elementaren Stoffe nach ihrer Analogie*, *Annalen der Physik* (Poggendorff), **15** (1829) S. 306.

<sup>184</sup> H. Sainte-Claire Deville und H. Debray, *Ueber die Platinmetalle*, *Annalen der Chemie*, **114** (1860) S. 78 – 101.

<sup>185</sup> Ebenda, S. 92.

Martius verwendet auch diesen Begriff und es wird nicht ganz klar, inwieweit er sich ihm verpflichtet fühlt. Der Gedanke einer größeren Zusammenfassung von Elementen findet sich ebenfalls bereits bei Henry Sainte-Claire Deville, der – in diesen Dingen weniger glücklich als sein Schüler – Kohlenstoff, Bor, Silizium, Zirkonium und Aluminium als eine natürliche Gruppe zusammenstellte.<sup>186</sup>

Neuartig bei Martius ist die Einbeziehung der Eisenmetalle und eine breite, modern anmutende Auffassung von chemischer Ähnlichkeit, wie sie in der jüngeren Generation der Chemiker jener Tage häufiger anzutreffen war, etwa bei Adalbert Safarik oder William Odling (beide Jahrgang 1829). Der Schwerpunkt der anorganischen Analogiebetrachtung hatte sich von den Oxiden gelöst. Die Ähnlichkeitsrelation bei Martius ist teilweise sehr speziell und dem Gegenstand angepaßt. Auch der Rekurs auf die physikalischen Eigenschaften analoger Verbindungen ist neu. Im Vordergrund stehen jedoch chemische Eigenschaften, wie Isomorphismus, stöchiometrische Analogie, aus der sich im nächsten Jahrzehnt das anorganische Valenzkonzept entwickeln sollte,<sup>187</sup> gemeinsames Vorkommen – ein geochemischer Aspekt – und gleiche Abstufung der Atomgewichte. Die letzte Eigenschaft ausgenommen sind dies Instanzen von Äquivalenzähnlichkeit. Die angeführten physikalischen Eigenschaften sind dagegen ausnahmslos Instanzen approximativer Ähnlichkeit. Es wäre in diesem Zusammenhang interessant zu untersuchen, wie leistungsfähig eine Ähnlichkeitsrelation wäre, die sich allein auf die Äquivalenz bezüglich definierter chemischer Eigenschaften stützen würde.

### 3.3 Die Mittelwertrelation von Atomgewichten, Triaden und Triadensysteme

#### 3.3.1 Triaden und ihre Entstehung

Die Relation, in der die drei Elemente einer Triade stehen, ist eine mittelbare in dem Sinne, daß sie die Atomgewichtsrelation voraussetzt. Ein Hinweis auf analoge Zahlenverhältnisse bei einander ähnlichen Elementen findet sich bereits in Johann Ludwig Meineckes Aufsatzes *Ueber den stöchiometrischen Werth der Körper, als ein Element ihrer chemischen Anziehung*.<sup>188</sup> Die Feststellung, daß die Atomgewichte dreier ähnlicher Elemente, sich gerade so verhalten, daß das mittlere dem Durchschnitt der beiden äußeren entspricht, geht auf Johann Wolfgang Döbereiner zurück.

Es sind drei verschiedene Arten von Triaden zu unterscheiden. Solche bei denen die Atomgewichte dreier ähnlicher Elemente in Mittelwertrelation zueinander stehen und stark variieren, so daß die Standardabweichung des Mittelwertes sehr viel grö-

---

<sup>186</sup> Louis Troost, *Untersuchungen über das Zirkonium*, *Annalen der Chemie*, **136** (1865) S. 349 – 354.

<sup>187</sup> Hier ist zu bemerken, daß sich die stöchiometrische Analogie im Fall der Platinkomplexe von Martius nicht allein auf gleiche Valenz, sondern auch auf gleiche Koordinationszahlen bezieht. Da die Chemie der Komplexe jedoch erst etwa 50 Jahre später entwickelt wird, soll dies hier nicht berücksichtigt werden.

<sup>188</sup> Johann Ludwig Meinecke, *Ueber den stöchiometrischen Werth der Körper, als ein Element ihrer Anziehung*, *Journal für Chemie und Physik*, **27** (1819) S. 39 – 47.

ßer ist als der geschätzte Meßfehler der einzelnen Atomgewichte, sollen *vertikale Triaden* heißen. Beispiele hierfür sind die Triaden Ca, Sr, Ba oder S, Se, Te. Ist die Standardabweichung von ungefähr gleicher Größe, wie der Meßfehler, etwa in den Triaden der Platinmetalle, so soll von *horizontalen Triaden* gesprochen werden. Triaden, bei denen die Mittelwertrelation ihrer Elemente erfüllt ist, ohne daß die Elemente einander chemisch ähnlich sind, sollen *akzidentelle Triaden* genannt werden.

### 3.3.2 Die Entwicklung des Triadensystems von Johann Wolfgang Döbereiner

Erste Hinweise auf die Triadenbeziehung finden sich im Auszug eines Briefes des Hofrats Ferdinand Wurzer, Professor für Chemie und Medizin an der Universität Marburg,<sup>189</sup> an Ludwig Wilhelm Gilbert, Professor der Physik in Leipzig und Herausgeber der *Annalen der Physik*. Der Brief datiert vom 16. Juli 1817<sup>190</sup> und berichtet von einigen Arbeiten des Jenenser Kollegen Johann Wolfgang Döbereiner, die dieser zum Teil bereits persönlich in einem anderen Brief an Gilbert mitgeteilt hatte.<sup>191</sup> Die Arbeiten betreffen ganzzahlige stöchiometrische Verhältnisse in der Natur. In Wurzers Brief wird von Untersuchungen des Minerals Cölestin aus Dornburg bei Jena berichtet, in denen sich die stöchiometrischen Werte der Oxide von Barium (72,5) Strontium (50) und Kalk (27,5) so zueinander verhielten, daß der Wert des Strontiums gerade der Mittelwert der beiden übrigen sei. Die Werte bezögen sich auf H = 1 und O = 7,5. Ferner stünden die spezifischen Gewichte der entsprechenden Sulfate in der gleichen Relation. Diese Ergebnisse ließen Döbereiner zweifeln, ob „Strontia“ wirklich die Erde eines eigenständigen Elementes sei und ob das untersuchte Mineral nicht eine Mischung aus Kalk und Baria sei. Diese Zweifel konnten jedoch experimentell nicht erhärtet werden.

Auf diese wenige Zeilen lange Mitteilung eines dürftig interpretierten Faktums nahm Döbereiner 12 Jahre später in seiner Veröffentlichung *Versuch zu einer Gruppierung der elementaren Stoffe nach ihrer Analogie* Bezug.<sup>192</sup> Zudem wies er auf in seinen Vorlesungen entwickelte Vermutungen – besonders bezüglich des Wertes für das Atomgewicht des Broms – hin und entwickelte den Ansatz zu einem Triadensystem. Anhand der Atomgewichte von Berzelius und Gmelin formulierte er die vertikalen Triaden Li, Na, K (Alkalien), Ca, Sr, Ba (alkalische Erden), Cl, Br, I (Salzbildner) und S, Se, Te (Säurebildner). Das Reaktionsvermögen („die Intensität der chem. Anziehung“) nahm in den Triaden der Alkalien und der alkalischen Erden in umgekehrter Richtung zu, wie in den Triaden der Salz- und Säurebildner und diese entgegengesetzten Triaden zeigen untereinander nochmals eine Abstufung. So konnte eine die Triaden übergreifende Relation für den Aufbau eines Systems etabliert werden.

<sup>189</sup> J. C. Poggendorff, *Biographisch-Literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften*, Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1863, Bd. II, S. 1377.

<sup>190</sup> Ferdinand Wurzer, *Auszug eines Briefes vom Hofrath Wurzer, Prof. der Chemie in Marburg*, *Annalen der Physik* (Gilbert), **56** (1817) S. 331 – 335.

<sup>191</sup> J. W. Döbereiner, *Aus einem Schreiben des Herrn Prof. und Bergrath Döbereiner an den Prof. Gilbert*, *Annalen der Physik* (Gilbert), **57** (1817) S. 435 – 438.

<sup>192</sup> J. W. Döbereiner, *Versuch zu einer Gruppierung der elementaren Stoffe nach ihrer Analogie*, *Annalen der Physik* (Poggendorff), **15** (1829) S. 301 – 307.

Fluor ist zwar ein Salzbildner, soll jedoch aufgrund von Analogieerwägungen erstes Glied einer anderen Triade werden, deren übrige Elemente noch fehlen. Ein analoges Problem ist das Magnesium. Zu Phosphor und Arsen fehlt der „dritte Factor“; Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff stehen isoliert. Die drei letzteren stehen zwar in der Mittelwertbeziehung, passen jedoch ansonsten nicht zusammen; sie sind ein Beispiel für eine akzidentelle Triade. Die Gruppierung der Erdmetalle und der Elemente Sn, Cd, Sb, Bi, Au, W und Ta gelingt nicht, und bei den Ferritmetallen, die auch gemeinsam vorkommen, bestehen Zweifel. Als Kandidaten werden die Oxide von Fe, Cr, Mn sowie Fe, Mn, Co und Ni, Cu, Zn gehandelt. Die Platinmetalle bilden zwei Triaden, Pt, Ir, Os und Pd, Rh, Pl (Pluran, zu dem bereits der Herausgeber Johann Christian Poggendorff anmerkt, daß dessen Existenz zweifelhaft sei). Döbereiner selbst stellt fest, daß die Atom- und die spezifischen Gewichte in diesen Triaden einander sehr nahe stehen und behandelt sie gesondert, ohne daß dabei eine weitere Einsicht in die Andersartigkeit dieser Gruppen deutlich würde.

Döbereiner hat demnach die Triaden in dem Zeitraum zwischen 1817 und 1829 konzipiert. 1817 wird allein das Faktum einer Mittelwertbeziehung zwischen Atomgewichten und spezifischen Gewichten von drei Elementen konstatiert, ohne daß eine Erklärung über dessen Bedeutung gegeben würde. In seinen beiden 1826 in Jena erschienen Büchern, *Grundriss der allgemeinen Chemie* (3. Auflage) und *Anfangsgründe der Chemie und Stöchiometrie*, geht er nicht auf Triaden ein.<sup>193</sup> 1829 ist aus der Mittelwertrelation dreier ähnlicher Elemente das Prinzip der Trias geworden, auf das sich Vorhersagen von Elementen und deren Eigenschaften gründen lassen und nach dem sich alle Elemente in ein System einordnen lassen sollten, was Döbereiner am Beispiel von etwa 30 der 53 bekannten Elemente vorexerziert<sup>194</sup>. Die Vorhersagekraft eines solchen Systems ist naturgemäß gering, da bei den senkrechten Triaden eine Gruppe von zwei beliebigen Elementen Teil von drei jeweils verschiedenen Triaden sein kann, je nachdem, in welcher Position man das fehlende Element vermutet. Bei den wenigen horizontalen Triaden ist dies sehr viel günstiger, weil beide Elemente in etwa gleiches Atomgewicht haben müssen und somit unabhängig von ihrer Anordnung innerhalb der Triade das Atomgewicht des dritten ungefähr festlegen.

### 3.3.3 Spätere Triadensysteme

Das Triadenprinzip wird von Leopold Gmelin in der dritten Auflage seines Handbuchs aufgegriffen. Den Döbereiner'schen Triaden der Alkali- und Erdalkalimetalle wird eine Alternative Erdalkalitriade, die Triade Mg, Ca, Ba, an die Seite gestellt. Des weiteren verwies Gmelin auf einige weitere Elementgruppierungen, deren Atomgewichtsverhältnisse in irgendeiner Weise ausgezeichnet wären, sei es, daß ihre Atomgewichte nahezu gleich (Mo, Pt, W = 96), oder gerade doppelt so hoch sind (184). Willem van Spronsen sieht in dem Elementsystem der vierten Auflage eine

<sup>193</sup> J. W. van Spronsen, *The Periodic System of chemical Elements*, Elsevier, Amsterdam 1969, S. 66.

<sup>194</sup> Je nach der Strenge der angelegten Maßstäbe könnte man sagen, daß er zwischen 22 und 36 Elemente zuordnet. Da er die Existenz von Pluran – vermutlich auch aus systematischen Gründen – für gegeben akzeptiert, kennt er 53 Elemente.

Erweiterung dieser Döbereiner'schen Triaden,<sup>195</sup> doch sprechen wie bereits geschildert einige Gründe gegen diese Vermutung und für eine nähere Beziehung zur Elektronegativitätsreihe der Elemente nach Berzelius. Das von John Hall Gladstone 1853 vorgeschlagene System stellt lediglich eine Erweiterung des Gmelin'schen Systems um die zugehörigen Atomgewichte dar. Ferner zählte Gladstone die bereits bekannten Triaden auf.<sup>196</sup> Die Triaden von Peter Kremers aus Bonn (1852 und 1856) waren akzidenteller Natur.

John Newlands gründete seine Systeme zunächst auf die schon bekannten Triaden. Die Platinmetalle sowie Gold und Silber sah er als Extreme vertikaler Triaden, deren Mittelglieder noch zu finden seien und die Elemente Mn, Fe, Co, Ni, und Cu als Zentren mit fehlenden Extremen.<sup>197</sup> In seinen beiden letzten Briefen zur Klassifikation der Elemente hatte er die Triaden zugunsten von Gruppen aufgegeben.

Eine echte Erweiterung und gleichzeitig den Abschluß der Triadensysteme bildet das 1857 von Ernst Lenßen aufgestellte System,<sup>198</sup> das erstmals alle Elemente dem Triadenprinzip unterwirft und somit strikt nach dem Atomgewicht ordnet. Letzteres ist Lenßens ureigenster Verdienst, welchen bereits Mendelejew würdigte.<sup>199</sup> Außer den schon bei Döbereiner angeführten Triaden und der bei Gmelin vervollständigten Phosphortriade sind Lenßen's Triaden jedoch alle akzidenteller Natur, da er nicht über eine geeignete Konzeption von Ähnlichkeit verfügte.

Die Zusammenfassung von jeweils drei Triaden zu einer Enneade über eine weitere Mittelwertrelation steigert zwar das Potential der Vorhersage noch nicht bestimmter Atomgewichte, wie die Berechnung der fehlenden Atomgewichte des Noriums, Erbiums und Terbioms innerhalb einer Enneade zeigt,<sup>200</sup> doch fehlt dieser Erweiterung eine empirische Grundlage. Denn die Ähnlichkeit der Triadenglieder stützt Lenßen zum einen auf die Anzahl der Kristallwasser-Äquivalente in diversen Salzen, eine zu jener Zeit höchst unsichere Größe,<sup>201</sup> zum anderen auf seine Farbenlehre, die er in einer folgenden Publikation vorstellte.<sup>202</sup> Dabei addierten sich die mit den Elementen verbundenen Farben zu weiß. So verbrennen die Alkalimetalle mit rötlichblauer, gelber bzw. bläulichroter Flamme und die „Oxydulsalze“ von Co, Fe und Mn sind bläulichrot, rötlich und gelbblass: In beiden Fällen ist Weiß die resultierende Farbe. Diese recht esoterische Relation suchte er durch ein von Justus Liebig vorgeführtes Experiment zu belegen: Eine rotviolette Permanganatlösung werde durch Zugabe einer „blaugelben“ eisenhaltigen Lösung farblos, indem die Farben sich auf-

<sup>195</sup> J. W. van Spronsen, *The Periodic System of chemical Elements*, Elsevier, Amsterdam 1969, S. 70.

<sup>196</sup> Ebenda, S. 77.

<sup>197</sup> J. A. R. Newlands, *On Relations Among the Equivalents*, *Chemical News*, **10** (20. August 1864) S. 94.

<sup>198</sup> E. Lenßen, *Ueber die Gruppierung der Elemente nach ihrem chemisch-physikalischen Character*, *Annalen der Chemie*, **103** (1857) S. 121 – 131. In englischsprachigen Publikationen und in J. C. Pogendorff, *Biographisch-Literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften*, Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1863, Bd. III, S. 795, findet sich die Schreibweise „Lensen“.

<sup>199</sup> H. Cassebaum, *Die Stellung der Arbeiten von J. B. Dumas (1800 – 1884) und A. Strecker (1822 – 1871) in der Entwicklung des Periodensystems*, NTM (Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin), **8** (1971) S. 55.

<sup>200</sup> Ebenda, S. 124f.

<sup>201</sup> Ebenda, S. 126ff.

<sup>202</sup> E. Lenßen, *Zur Farbenlehre*, *Annalen der Chemie*, **104** (1857) S. 177 – 184.

hoben.<sup>203</sup> Es ist nicht anzunehmen, daß Liebig dieser Erklärung seines Experiments beistimmte.

H			
Aeq. = 1			
XI.	$\left( \begin{array}{c} \text{O} - \text{N} \\ \text{C} \end{array} \right)$	7	
XII.	$\left( \begin{array}{c} \text{Si} - \text{B} \\ \text{Fl} \end{array} \right)$	12	
XIII.	$\left( \begin{array}{c} \text{Cl} - \text{Br} \\ \text{J} \end{array} \right)$	40	
XIV.	$\left( \begin{array}{c} \text{S} - \text{Se} \\ \text{Te} \end{array} \right)$	40	
XV.	$\left( \begin{array}{c} \text{P} - \text{As} \\ \text{Sb} \end{array} \right)$	38	
XVI.	$\left( \begin{array}{c} \text{Ta} - \text{Sn} \\ \text{Ti} \end{array} \right)$	61	
XVII.	$\left( \begin{array}{c} \text{W} - \text{V} \\ \text{Mo} \end{array} \right)$	69	
XVIII.	$\left( \begin{array}{c} \text{Pd} \quad \text{Ru} \\ \text{Rh} \end{array} \right)$	52,1	
XIX.	$\left( \begin{array}{c} \text{Os} \quad \text{Pt} \\ \text{Ir} \end{array} \right)$	99	
XX.	$\left( \begin{array}{c} \text{Bi} \quad \text{Au} \end{array} \right)$	101	
	Hg		
	Aeq. = 100.		

23	$\left( \begin{array}{c} \text{K} \quad \text{Na} \\ \text{Li} \end{array} \right)$	I.	
44	$\left( \begin{array}{c} \text{Ba} \quad \text{Sr} \\ \text{Ca} \end{array} \right)$	II.	
33	$\left( \begin{array}{c} \text{Mg} \quad \text{Zn} \\ \text{Cd} \end{array} \right)$	III.	
28	$\left( \begin{array}{c} \text{Mn} \quad \text{Fe} \\ \text{Co} \end{array} \right)$	IV.	
47	$\left( \begin{array}{c} \text{Ce} \quad \text{La} \\ \text{Di} \end{array} \right)$	V.	
37 ?	$\left( \begin{array}{c} \text{Y} \quad \text{Eb} \\ \text{Tb} \end{array} \right)$	VI.	
37 ?	$\left( \begin{array}{c} \text{Th} \quad \text{Al} \\ \text{No} \end{array} \right)$	VII.	
33,5	$\left( \begin{array}{c} \text{Be} \quad \text{Zr} \\ \text{Ur} \end{array} \right)$	VIII.	
29,5	$\left( \begin{array}{c} \text{Cr} - \text{Ni} \\ \text{Cu} \end{array} \right)$	IX.	
104	$\left( \begin{array}{c} \text{Ag} \quad \text{Pb} \end{array} \right)$	X.	

**Abb. 5:** Das Triadensystem von Ernst Lenßen aus dem Jahre 1857.<sup>204</sup>

Die Tendenzen im Reaktionsvermögen innerhalb der Triaden dienen bei Lenßen zur Schaffung eines Übergangs von einer Triade zur nächsten. So bildet das Lithium den Übergang von der Alkali- zur Erdalkali-Triade und das Calcium von dort zur Triade Mg, Zn, Cd usw..

Die Publikation weiterer Analogien zwischen dem Gesetz der Triaden, dem spezifischen Volumen und der Wärmekapazität behielt sich Lenßen vor.<sup>205</sup> Die Publikation dieses Aufsatzes in den *Annalen der Chemie* darf als ungewöhnlich angesehen werden. Sie könnte die Folge eines Mangels an geeigneten Arbeiten für die entsprechende Ausgabe sein, wie es hin und wieder vorkam. Die mäßige Qualität und mehr noch, daß es sich um einen rein theoretischen Aufsatz handelte, mußte diese Arbeit suspekt machen. Lothar Meyer z. B. war sich bei der Publikation seines Lehrbuches *Die modernen Theorien der Chemie* „wohl bewußt, dass [er] durch eine Schrift rein theoretischen Inhaltes schroff gegen das allgemein befolgte Herkommen verstieß, nach welchem nur gelegentlich der Veröffentlichung experimenteller Arbeiten einige vorsichtige Andeutungen theoretischer Betrachtungen erlaubt waren“.<sup>206</sup> Daß diese Meinung nicht aus der Luft gegriffen war, mag die Ansicht William Odings verdeutlichen, wonach das periodische System, das John Newlands im März 1866 der Chemical Society vorgetragen hatte von der Society nicht veröffentlicht worden sei, weil

<sup>203</sup> Ebenda, S. 180.

<sup>204</sup> E. Lenßen, *Ueber die Gruppierung der Elemente nach ihrem chemisch-physikalischen Character*, *Annalen der Chemie*, **103** (1857) S. 124.

<sup>205</sup> Ebenda, S. 184.

<sup>206</sup> Lothar Meyer, *Die modernen Theorien der Chemie*, 5. Auflage, Verlag von Maruschke & Behrendt, Breslau 1884, Vorwort zur 4. Auflage S. VII.

es die Regel gewesen sei, keine rein theoretischen Arbeiten zuzulassen<sup>207</sup>. Auch Odling's eigenem Periodensystem blieb jegliche Beachtung versagt. Eine ähnliche Regel galt, wenn auch weniger streng, für die *Annalen der Chemie und Pharmazie*. Dimitri Mendelejew war sich dessen bewußt und so schrieb er im Begleitbrief zu seiner Epoche machenden Veröffentlichung *Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente* von 1872 an den Herausgeber Emil Erlenmeyer: „Ich weiß, daß ähnliche Abhandlungen Vielen, besonders in Deutschland, mißfallen und als ultratheoretisch bezeichnet werden.“<sup>208</sup> Als beinahe ebenso ungewöhnlich muß es erscheinen, daß gerade Mendelejew, mit seiner Verachtung spekulativer Hypothesen,<sup>209</sup> Ernst Lenßen die Beachtung zollte, die er Meyer und Newlands verweigerte.

## 3.4 Atomgewichtsreihen und Differenzensysteme

### 3.4.1 Regelmäßige Abstände der Atomgewichte

Am 12 Januar 1850 hielt Max von Pettenkofer vor der bayrischen Akademie der Wissenschaften einen öffentlichen Vortrag über Regelmäßigkeiten bei den Abständen der Atomgewichte, der auch publiziert wurde.<sup>210</sup> Acht Jahre später erschien eine Zusammenfassung dieses Vortrages in den *Annalen der Chemie*,<sup>211</sup> um den Anspruch der Priorität gegenüber Jean-Baptiste Dumas zu unterstreichen, der gleichartige Ideen entwickelt hatte. Als Befürworter der Prout'schen Hypothese und aus didaktischen Gründen, wählt Pettenkofer ganzzahlige „hypothetische“ Atomgewichte. Auf diese Weise erhält er für die Abstände der Alkalimetalle Li, Na, K, jeweils den Wert 16. Bei den Gruppen der Erdalkalimetalle und Chalkogenen findet er die Werte 8, 24 und 24 (= 3 x 8). Pettenkofer's Atomgewichte entsprechen bei diesen Gruppen den halben modernen Werten. In der Gruppe Cr, Mo, V ist der Abstand konstant 20 und in der Gruppe C = 6, B = 11, Si = 21 beträgt er 5 und 2 x 5.

Dumas hatte in seiner Veröffentlichung<sup>212</sup> die Bestimmungen des Atomgewichts von Berzelius diskutiert, von denen nur der Wert des Kohlenstoffs einer Korrektur bedürfe. Die Genauigkeit reiche allerdings noch nicht aus, um die Prout'sche Hypothese zu bestätigen oder zu widerlegen. Dumas hielt diese Hypothese im Gegensatz zu Berzelius für bedeutsam, weil sie eine einheitliche Materie garantierte. Damit stellte er die Unzerlegbarkeit der Elemente in Frage, wenn auch nicht mit den zur Verfügung stehenden chemischen Mitteln.

<sup>207</sup> J. R. Partington, *A History of Chemistry*, Macmillan & Co Ltd, London 1964, Vol. IV, p. 888.

<sup>208</sup> Otto Krätz, *Beilstein – Erlenmeyer, Briefe zur Geschichte der chemischen Dokumentation und des chemischen Zeitschriftenwesens*, Werner Fritsch Verlag, München 1972, S. 30.

<sup>209</sup> Otto Krätz, *Die Erstisolierung des Protactiniums und seine Bedeutung für die Geschichte des Periodensystems*, *Reze* **1** (1972) S. 278ff.

<sup>210</sup> Max Pettenkofer, *Gelehrte Anzeigen der Akad. der Wissenschaften zu München*, **30** (1850) S. 261.

<sup>211</sup> Max Pettenkofer, *Ueber die regelmäßigen Abstände der Äquivalentzahlen der sogenannten einfachen Radicale*, *Annalen der Chemie*, **105** (1858) S. 187 – 202.

<sup>212</sup> J.-B. Dumas, *Ueber die Aequivalentgewichte der einfachen Körper*, *Annalen der Chemie*, **105** (1858) S. 74 – 108 sowie *Compt. rend.*, **45** (1857) S. 709.

Anschließend unterzog Dumas die Triadenregel einer genaueren Prüfung, wobei er zu dem Schluß gelangt, daß sie näherungsweise gelte. Als Alternative weist er auf die Arbeit seines früheren Schülers Josiah Cooke, der die Elemente nach ihren Eigenschaften und der Progression ihrer Atomgewichte in sechs Gruppen einteilte:

AG = 8 + n · 9	AG = 8¼ + n · 8	AG = 8 + n · 6	AG = 6 + n · 5	AG = 4½ + n · 4	AG = 1 + n · 3
O, Fl, Cl, Br, J, Cy	O, S, Se, Mo, Te, V, W, Ta	O, P, As, Sb, Bi	C, B, Si	Mg, Al, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Sr, Ba, Cd, Pt, Hg, Pb, Ag, Au	H, Li, Na, K

**Tab. 4:** Elementgruppen Josiah Parson Cookes nach J.-B. Dumas.

Auch Dumas untersuchte anorganische Elementfamilien ([F, Cl, Br, J], [N, P, As, Sb, Bi], [C, B, Si, Zr], [O, S, Se, Te], [Mg, Ca, Sr, Ba, Pb], [Li, Na, K], [Ti, Sn, Ta], [Cr, Mo, V, W], [Cr, U]) auf Regelmäßigkeiten in der Progression der Atomgewichte, wie sie bei den Reihen homologer, organischer Radikale aufgetreten waren. Die Analogie zu den organischen Radikalreihen implizierte dabei in gewisser Weise, ebenso wie die Prout'sche Hypothese, eine Zerlegbarkeit, bzw. ein Aufbauschema der Elemente.

Eine Serie dieser Art (Ti, Mo, Sn, Y, W, Ta) war bereits 1853 von John Hall Gladstone aufgestellt worden, hatte jedoch einen rein zufälligen Charakter, da er die chemische Ähnlichkeit nicht berücksichtigte. Ein weiterer Versuch in dieser Richtung wurde von Matthew Carey Lea unternommen, der versuchte in seiner 1860 publizierten Arbeit die Abstände der Elemente der Stickstoffgruppe auf Vielfache von 44 oder 45 zurückzuführen. Auch Dumas sollte in einer folgenden Publikation<sup>213</sup> diese Serien noch einmal ansprechen. Adolph Strecker schließlich widmete diesen Ideen von Dumas das letzte Kapitel seines im darauffolgenden Jahr erschienen Buches *Theorien und Experimente zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente*, und wendete diese auf einige weitere Elementgruppen an (Abbildung 6).

	Diff.		Diff.		Diff.		Diff.
O = 8		Mg = 12		N = 14		F = 19	
	8		8		17		16,5
S = 16		Ca = 20		P = 31		Cl = 35,5	
	23,5		23,8		2x22		2x22
Se = 39,5		Sr = 43,8		As = 76		Br = 80	
	24,5		24,8		2x22,5		2x23,5
Te = 64		Ba = 68,6		Sb = 120		I = 127	
							W = 92

**Abb. 6:** Atomgewichtsdifferenzen in den Elementgruppen nach Adolph Strecker.<sup>214</sup>

<sup>213</sup> J.-B. Dumas, *Ueber die Aequivalentgewichte der einfachen Körper*, Annalen der Chemie, **109** (1859) S. 376.

<sup>214</sup> A. Strecker, *Theorien und Experimente zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente*, Vieweg und Sohn, Braunschweig 1859, S. 136ff.

### 3.4.2 Das Differenzensystem von Gustav Tschermak

Die von Gustav Tschermak entwickelte Klassifikation soll hier gesondert behandelt werden, da sie eine frühe, eigenständige und weitreichende Leistung darstellt. In der historischen Literatur wurde sie bisher nicht erwähnt.

Tschermak (1836 – 1927) wurde in Littau bei Olmütz als Sohn eines Gemeindebeamten geboren. Er besuchte ab 1850 das Gymnasium in Olmütz, wo er einen deutschnationalen, naturgeschichtlichen Studentenverein gründete und die Schreibweise seines Namens eindeutschte. Ab 1856 studierte Tschermak an der Universität Wien bei Joseph Redtenbacher (Chemie), Wilhelm Joseph Grailich (Kristallographie) und Franz Xaver Zippe (Mineralogie).<sup>215</sup> Bald arbeitete er an einer eigenen theoretischen Studie *Über den Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution und dem relativen Volumen bei flüssigen Verbindungen*.<sup>216</sup> Tschermak unterhielt Kontakte mit Anton von Schrötter in Wien und Heinrich Kopp in Heidelberg. Am 3.2.1860 promovierte er an der Universität Tübingen, wo im gleichen Jahr Adolph Strecker die Nachfolge des verstorbenen Christian Gottlob Gmelin antrat.<sup>217</sup> Tschermaks Schriften zur chemischen Systematik entstanden jedoch zwischen 1857 und 1858 also gleichzeitig mit den Beiträgen Streckers und vermutlich unabhängig von ihnen.<sup>218</sup> Ob ein Austausch zwischen beiden stattgefunden hat, ist nicht bekannt, aber höchst unwahrscheinlich, da das Vorwort von Streckers Buch vom 1.11.1858 datiert. Naturgemäß dürfte es der zuletzt verfasste Abschnitt des bereits im folgenden Jahr ausgelieferten Buches gewesen sein. Tschermaks Arbeit wurde durch den Aufsatz von Dumas von 1857, den er auch zitiert, stark beeinflusst. In seinen Zitaten berücksichtigt er des weiteren die Literatur bis zum Sommer 1858. Vorgelegt wurde sein Aufsatz in der Sitzung der Akademie vom 7.1.1859. Demnach sind beide Arbeiten mit großer Wahrscheinlichkeit in der zweiten Jahreshälfte 1858 entstanden, zu einer Zeit als Strecker sich noch in Oslo aufhielt, während Tschermak in Wien weilte.

Die Gutachter der Promotion waren Friedrich August Quenstedt (Mineralogie) und Friedrich Eduard Reusch (physikalische Chemie).<sup>219</sup> Im folgenden Jahr ist Tschermak Assistent bei Zippe in Wien und habilitiert dort 1861 in physikalischer Chemie. 1862 wird er Kustosadjunkt am Wiener Hofmineralienkabinett und wendet sich ganz der Mineralogie zu. Direktor des Hofmineralienkabinetts, später Gründer des mineralogisch-petrographischen Instituts, Autor eines wichtigen Lehrbuches der Mineralogie, Herausgeber der Zeitschrift *Tschermaks mineralogisch-petrographische Mitteilungen* und erblicher Adelsstand waren Stationen einer Karriere, in deren Verlauf die frühen Beiträge zur Chemie in Vergessenheit gerieten.

---

<sup>215</sup> Biographische Angaben zu Gustav Tschermak finden sich unter anderem in: Deutsches biographisches Archiv, Neue Folge, Mikrofilm NF1321; sowie: Hans Baumgärtel, Dictionary of Scientific Biography, C. C. Gillispie (Ed. in Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Vol. XIII, p. 475 – 477.

<sup>216</sup> G. Tschermak, *Über den Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution und dem relativen Volumen bei flüssigen Verbindungen*, 7. Sitzung, 3. März 1859, Sitzungsberichte der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Classe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, **35** (1859) S. 18 – 62. Sowie: *Untersuchungen über das Volumengesetz flüssiger chemischer Verbindungen*, Annalen der Chemie, **112** (1859) S. 129 – 146 und **114** (1860) S. 25 – 34.

<sup>217</sup> B. Lepsius, *Allgemeine Deutsche Biographie*, Duncker & Humblot, Leipzig 1893, Bd. 36, S. 556.

<sup>218</sup>

<sup>219</sup> Universitäts Archiv Tübingen 131/69, S. 534 – 535.

Tschermak, der vermutlich durch das Studium von Gerhardts *Traité* ein Anhänger der Avogadro Hypothese geworden ist, nimmt an, „die jetzt gebräuchlichen Formeln drücken das Moleculargewicht im gasförmigen Zustande aus. Im flüssigen Zustande hingegen ist das Moleculargewicht wahrscheinlich ein Multiplum jener Grösse.“<sup>220</sup> Aus diesem Grunde führt er einen empirischen Faktor  $\alpha$  ein, welcher berücksichtigt, wie viele „physikalische Atome“ in einem „chemischen Atom“ enthalten sind<sup>221</sup>. So soll z. B. ein chemisches Atom Jod ( $\alpha = 7$ ) mit dem Atomgewicht 127 aus 7 physikalischen Atomen bestehen, die letztlich den alten Äquivalenten entsprechen. Ferner ermöglicht der Faktor  $\alpha$  eine bessere Anpassung der Umrechnung von Molekulargewichten flüssiger Verbindungen in die zugehörigen Dichten (jeweils nahe dem Schmelzpunkt): Dies ist das eigentliche Anliegen Tschermaks. Die Bestimmung des Wertes  $\alpha$  eines Elementes erfolgt durch eine komplexe Interpolation der Dichten von Verbindungen einer homologen Reihe in der das entsprechende Element als Substituent eingeführt wird. Tschermak glaubte dabei, daß er die Temperatur jeweils so wählen könne, daß eine möglichst gute Interpolation gelänge. Obwohl ihm die Schriften von Rudolf Clausius bekannt waren, scheint er sich nicht über die Rolle der Temperatur und die Notwendigkeit diese konstant zu halten im klaren gewesen zu sein. Da die in der damaligen Literatur publizierten Meßwerte der Dichte von Verbindungen schon aus praktischen Gründen fast ausschließlich in dem schmalen Temperaturbereich von 0° bis 20° C lagen – eigene Messungen hatte Tschermak nicht vorgenommen – blieb diese irrige Ansicht ohne großen Einfluß auf die Ergebnisse. An anderer Stelle nennt Tschermak  $\alpha$  schlicht und sehr viel treffender eine Funktion der chemischen Atomgröße.<sup>222</sup> Die Einführung der empirischen Kenngröße  $\alpha$  und mehr noch ihre ebenso diffuse wie umstürzlerische Interpretation dürften erheblich dazu beigetragen haben, daß Tschermaks Resultaten die verdiente Beachtung versagt geblieben ist.

Am Ende seiner Betrachtungen über die Volumen flüssiger Verbindungen zieht Tschermak die ermittelten Werte für  $\alpha$  zur Klassifikation der Elemente heran. Inspiriert durch den *Sunto* von Stanislao Cannizzaro war Tschermak zu der Auffassung gelangt, daß die Chemie ein alle Elemente und ihre möglichen Verbindungen umfassendes systematisches Fundament benötige. In Anlehnung an Dumas präsentiert er dafür zunächst drei homologe Reihen: Halogene, Erdalkalimetalle und Chalkogene. Die einzige Neuerung ist, daß hier neben dem Atomgewicht auch  $\alpha$  als Reihe entwickelt wird. Als Beispiel sei die Erdalkaligruppe herausgegriffen:

---

<sup>220</sup> G. Tschermak, *Über den Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution und dem relativen Volumen bei flüssigen Verbindungen*, Sitzungsberichte der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Classe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, **35** (1859) S. 26.

<sup>221</sup> Die Unterscheidung geht auf J.-B. Dumas zurück, ist jedoch hier sehr unklar. Tschermak selbst scheint größte Schwierigkeiten gehabt zu haben seine ungewöhnliche heuristische Kenngröße zu interpretieren. Die realistische Interpretation als relative Atomgröße war zu jener Zeit für die meisten Wissenschaftler eine nicht akzeptable, zu weit gehende Spekulation. Es sei dazu nur auf die wilden Angriffe Hermann Kolbes auf die dreidimensionale Struktur von Verbindungen verwiesen, wie sie 1874 vorgeschlagen wurde.

<sup>222</sup> G. Tschermak, *Untersuchungen über das Volumgesetz flüssiger chemischer Verbindungen*, *Annalen der Chemie*, **114** (1860) S. 27.

	$\alpha$	Reihe	Äquivalentzahl
Mg	$0,6 = 0,3 + a$	$4 + b = 12$	12
Ca	$1 = 0,3 + 2a$	$4 + 2b = 20$	20
Sr	$2 = 0,3 + 5a$	$4 + 5b = 44$	44
Ba	$3 = 0,3 + 8a$	$4 + 8b = 68$	68
	$a = 0,34$ ungefähr	$b = 8.$	

**Abb. 7:** Die Reihe der Erdalkalimetalle nach Gustav Tschermak (1859).

Dieser Ansatz sollte anlässlich einer zweiten Publikation der Resultate zum „Volumgesetz“ in den u. a. von Hermann Kopp<sup>223</sup> herausgegebenen Annalen eine wesentliche Überarbeitung erfahren. Dort faßt Tschermak mehrere homologe Reihen zu einem System zusammen:

$$H' = 1 ; \alpha = 1$$

A	F' = 19	$\alpha = 2$	IV.	O'' = 16	$\alpha = 2$	I.	N''' = 14	$\alpha = 2$	II.
B	Cl = 35,5	$\alpha = 4,5$	II.	S = 32	$\alpha = 4$	II.	P = 31	$\alpha = 4$	III.
C	Br = 80	$\alpha = 5,5$	II.	Se = 80	$\alpha = ?$		As = 75	$\alpha = 4,5$	IV.
D	J = 127	$\alpha = 7$	IV.	Te = 128	$\alpha = ?$		Sb = 120	$\alpha = 5$	III.
E							Bi = 208	$\alpha = ?$	
A	C''' = 12	$\alpha = 2$	II.	B'' = 11	$\alpha = 2$	IV.			
B	Si = 28,5	$\alpha = 4$	III.						
C									
D	Sn = 118	$\alpha = 6$	III.						
E				Au = 197	$\alpha = ?$				

**Abb. 8:** Tschermaks System von 1860<sup>224</sup> enthält 18 von 60 damals bekannten Elementen.

Die Gruppen sind nach aufsteigendem Atomgewicht in fünf Perioden aufgereiht, und ihrer Wertigkeit entsprechend angeordnet. Tschermak selbst spricht von „Basicität“, angedeutet durch die Striche am jeweils ersten Element.<sup>225</sup> Diese Symbolik geht auf William Odling zurück, der sie 1853 in einer Veröffentlichung über Phosphorsäuren

<sup>223</sup> Hermann Kopp hatte selber über die Volumina flüssiger Verbindungen gearbeitet. Auf ihn geht der Satz über die Additivität der Molvolumina von Flüssigkeiten beim Siedepunkt zurück (Annalen der Chemie, **94** (1855) S. 355 – 356, **95** (1855) S. 19 – 38 und **100** (1856) S. 19 – 38), der auch als Neumann-Kopp-Regel bekannt ist. Kopp hatte daher vermutlich ein genuines Interesse an den Arbeiten des jungen Tschermak und nicht nur ein Bedürfnis eine Zeitschrift irgendwie und zur Not auch mit theoretischem und spekulativem Inhalt aufzufüllen.

<sup>224</sup> G. Tschermak, *Untersuchungen über das Volumgesetz flüssiger chemischer Verbindungen*, Annalen der Chemie, **114** (1860) S. 25.

<sup>225</sup> Ebenda, S. 27.

erstmals anwendete.<sup>226</sup> Vier der heutigen Hauptgruppen sind gewissermaßen vollständig dargestellt. Die Arbeit von Kekulé aus dem Jahre 1857 über die Wertigkeit des Kohlenstoffs hat Tschermak noch nicht zur Kenntnis genommen, aber das Bor ist aus der Kohlenstoffgruppe entfernt und zwischen Silizium und Zinn eine Leerstelle eingerückt worden. Die Reihe „C, Si, . . . Sn“ bezeichnet er ausdrücklich als eine natürliche, ohne dabei die Leerstelle zu kommentieren. Es liegt jedoch nahe anzunehmen, daß Tschermak diese Position einem noch nicht entdeckten Element vorbehielt. Damit läge hier der erste Hinweis auf das Element Germanium und zugleich der erste Fall einer korrekten Vorhersage eines noch unbekanntes Elementes in der Geschichte der Chemie überhaupt vor. Für diese Prognose ist die Kennzahl  $\alpha$  als Kenngröße eines neuen Aspekts von approximativer Ähnlichkeit bei Elementen von ausschlaggebender Bedeutung, denn Tschermak kommt aufgrund der Bestimmung von  $\alpha$  für 26 Elemente, die mit zwei Ausnahmen (Ti und Hg) den späteren Hauptgruppen zuzurechnen sind, sowie unter Berücksichtigung seiner Fehlerabschätzung, zu dem Schluß, daß  $\alpha$  von Reihe zu Reihe zunimmt und innerhalb einer Horizontalreihe ungefähr konstant ist. Damit lassen sich die Hauptgruppenelemente folgendermaßen einteilen:

$\alpha = 1$	für	H
$\alpha = 2$	für	Fl, O, N, C, B
$\alpha = 4$	für	Cl, S, P, Si
$\alpha = 5$	für	Br, Se, As
$\alpha = 6$	für	J, Te, Sb, Sn

**Abb. 9:** Der Wert  $\alpha$  in den Horizontalreihen von Tschermaks System.<sup>227</sup>

Die Horizontalreihen entsprechen genau den späteren Perioden, womit sich eine natürliche Erklärung für die Sonderstellung des Wasserstoffs ergibt, der in der ersten Periode allein steht. Daß diese Resultate keine Zufallsergebnisse sind, mag ein Vergleich von Tschermaks  $\alpha$  als Atomgröße interpretiert mit modernen Atomradien zeigen. Diese Interpretation scheint Tschermak selbst erst spät entwickelt zu haben. Sie wird erstmals in seiner letzten Publikation von 1860 vorgetragen, neben der ausführlicheren und bereits in der ersten Schrift entwickelten Interpretation von  $\alpha$  als Anzahl der physikalischen Atome. Um die Tragweite dieses Schrittes besser würdigen zu können, sollte man bedenken, daß die Unterscheidung von physikalischen und chemischen Atomen, die von Jean Baptiste Dumas eingeführt worden war, noch auf dem Chemikerkongress 1860 in Karlsruhe diskutiert worden ist, während die realistische Interpretation von Atomen und Strukturen noch längere Zeit weitgehend geächtet war. Während diese Erklärung heute als naheliegend erscheint und der Rekurs auf chemische und physikalische Atome unverständlich ist, verhielt sich die Plausibilität der beiden Interpretationen zur Zeit der Veröffentlichung gerade umgekehrt.

<sup>226</sup> W. H. Brock, *Odling*, Dictionary of Scientific Biography, C. C. Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Vol. X, S. 178.

<sup>227</sup> G. Tschermak, *Untersuchungen über das Volumgesetz flüssiger chemischer Verbindungen*, Annalen der Chemie, **114** (1860) S. 25.

Tschermak hatte für seine  $\alpha$ -Bestimmung bei den Halogenen überwiegend organische Halogenverbindungen verwendet.<sup>228</sup> Daher soll dem Vergleich der kovalente Atomradius dieser Elemente zugrunde gelegt werden.

Element	Atomradius <sup>229</sup> r [pm]	$r^3$ [pm <sup>3</sup> ]	Umrechnung auf $r^3_{(F)} = 2$	Tschermaks Wert für $\alpha$
F	71	5041	2	2
Cl	99	9801	3,9	4 – 4,5
Br	114	12996	5,2	5 – 5,5
I	133	17689	7,0	6 – 7

**Tab. 5:** Vergleich von Gustav Tschermaks Werten für  $\alpha$  mit modernen Atomradien.

Für die Alkali- und Erdalkalimetalle hat Tschermak keine flüssigen Verbindungen zur Verfügung, und er mißtraut den im festen Zustand bestimmten Werten. Vermutlich aus diesem Grunde verzichtet er auf die Einordnung jener Gruppen in sein Schema. Eine Vervollständigung des Systems wäre auf diese Weise problematisch.

Während Tschermak diese Resultate publiziert, arbeitet in Heidelberg bei Bunsen ein nur zwei Jahre älterer russischer Chemiker ebenfalls über die Volumina von Flüssigkeiten, und auch dessen Arbeiten erscheinen in den Annalen der Chemie, die erste im selben Band, wie Tschermaks' Beitrag. Aufgrund dessen darf es als sehr wahrscheinlich gelten, daß Dimitri Mendelejew, der nachweislich Kenntnis von einigen Arbeiten aus den Annalen jener Jahre hatte, etwa jener von Ernst Lenßen, auch den Aufsatz von Gustav Tschermak kannte.<sup>230</sup>

### 3.4.3 Differenzensysteme und die Entdeckung der Periodensysteme

Würde man bei den von Strecker angeführten Chalkogenen und Erdalkalimetallen, sowie bei den Elementen Chrom, Molybdän und Wolfram die Atomgewichte verdoppeln, wie dies zu jener Zeit bereits von Stanislaò Cannizzaro gefordert wurde und ferner das Vanadium ausschließen, wie Adalbert Schafarik es noch im gleichen Jahr vorschlagen sollte,<sup>231</sup> wären in allen Gruppen die gleichen Abstände zu erkennen und damit eine Periodizität der Eigenschaften der Elemente offensichtlich. Mit der Hinzufügung der Elemente Cäsium und Rubidium, die nur wenig später entdeckt wurden, könnten dann auch noch die Alkalimetalle in dieses Schema eingeordnet

<sup>228</sup> G. Tschermak, *Über den Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution und dem relativen Volumen bei flüssigen Verbindungen*, Sitzungsberichte der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Classe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, **35** (1859) S. 39ff.

<sup>229</sup> J. Falbe, M. Regitz, *Römpp Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1989, Bd. I, S. 294.

<sup>230</sup> Dimitri Mendelejew, *Notiz über die Ausdehnung homologer Flüssigkeiten*, Annalen der Chemie, **114** (1860) S. 165 – 169 sowie derselbe, *Ueber die Ausdehnung der Flüssigkeiten beim Erwärmen über ihren Siedepunkt*, Annalen der Chemie, **119** (1861) S. 1 – 11.

<sup>231</sup> Adalbert Schafarik, *Ueber einige Vanadinverbindungen und die Stellung des Vanadins im Systeme*, Annalen der Chemie, **109** (1859) S. 84 – 100.

werden. Genau diesen Weg, ausgehend von den Atomgewichtsdifferenzen von Dumas aber mit den Atomgewichten von Cannizzaro, sollte Béguyer de Chancourtois 1862 als Erster beschreiten. Auch John Newlands entwickelte sein Periodensystem in einer Reihe von Veröffentlichungen, in deren erster von 1863 er auf Dumas und die Differenzen, besonders die maximale Differenz der Atomgewichte innerhalb einer Triade einging. Der Abstand zwischen dem ersten und dem zweiten Glied einer Triade war jeweils 8 oder  $2 \times 8$  und der maximale Abstand in der Triade ist  $4 \times 8$ ,  $6 \times 8$  oder  $2 \times 6 \times 8$ . Im Gegensatz zu Béguyer verwendete Newlands jedoch die alten Äquivalentgewichte.<sup>232</sup> Auch William Odling hatte sich 1857 in zwei Aufsätzen im *Philosophical Magazine* mit den Atomgewichtsdifferenzen und ihrer Parallelität in verschiedenen Gruppen auseinandergesetzt.

Lothar Meyer verglich in einer Tabelle in seinem Buch *Die Modernen Theorien der Chemie* von 1864 die Atomgewichte der Alkalimetalle sowie ihrer jeweiligen Radikale. In diesen homologen Reihen beträgt die Molekulargewichtsdifferenz jeweils 14 Einheiten entsprechend einer Methylengruppe ( $\text{CH}_2$ ). Meyer bemerkt dazu:

Es liegt nahe anzunehmen, die Differenz der Atomgewichte dieser Metalle rühre, wie bei den angeführten und ähnlichen organischen Verbindungen oder Radicalen, ebenfalls von einer Differenz in der Zusammensetzung ihrer s. g. Atome her. Letztere würden demnach nicht untheilbare Grössen, vielmehr wiederum Verbindungen von Atomen höherer Ordnung, also zusammengesetzte Radicale sein. Die Analogie in ihrem Verhalten mit dem der jetzt schon als zusammengesetzt erkannten Radicale würde nach dieser Ansicht eine sehr naturgemässe Erklärung finden.<sup>233</sup>

	4 werthig	3 werthig	2 werthig	1 werthig	1 werthig	2 werthig
	—	—	—	—	Li = 7,03	(Be = 9,3?)
Differenz =	—	—	—	—	16,02	(14,7)
	C = 12,0	N = 14,04	O = 16,00	Fl = 19,0	Na = 23,05	Mg = 24,0
Differenz =	16,5	16,96	16,07	16,46	16,08	16,0
	Si = 28,5	P = 31,0	S = 32,07	Cl = 35,16	K = 39,13	Ca = 40,0
Differenz =	$\frac{89,1}{2} = 44,55$	44,0	46,7	44,51	46,3	47,6
	—	As = 75,0	Se = 78,8	Br = 79,97	Rb = 85,4	Sr = 87,6
Differenz =	$\frac{89,1}{2} = 44,55$	45,6	49,5	46,8	47,6	49,5
	Sn = 117,6	Sb = 120,6	Te = 128,3	J = 126,8	Cs = 133,0	Ba = 137,1
Differenz =	89,4 = 2.44,7	87,1 = 2.43,7	—	—	(71 = 2.35,5)	—
	Pb = 207,0	Bi = 208,0	—	—	(Tl = 204 ?)	—

**Abb.10:** Das Schema der Atomgewichtsdifferenzen von L. Meyer von 1864.

<sup>232</sup> J. A. R. Newlands, *On Relations among the Equivalentes*, Chemical News, **7** (7. Feb. 1863) S. 72. Die Systeme von Newlands sind im Anhang auf Seite 95 reproduziert.

<sup>233</sup> L. Meyer, *Die Modernen Theorien der Chemie*, Maruschke & Berendt, Breslau 1864, S. 136.

Im Anschluß präsentiert er das hier abgebildete Schema, welches sechs Hauptgruppen mit ihren Atomgewichten und Atomgewichtsdifferenzen nach der jeweiligen Wertigkeit geordnet auflistet. In zwei kleineren Tabellen folgen noch einige Nebengruppenelemente, sodaß insgesamt 50 der 63 bekannten Elemente behandelt werden. Die Borgruppe fehlt bis auf das Thallium, das den Alkalimetallen zugeordnet ist. Indium ist erst 1863 entdeckt worden, Gallium wird erst 1876 entdeckt werden. Bor und Aluminium ein Metall und ein Nichtmetall allein sind chemisch wenig ähnlich und nur schwer als zusammengehörig zu erkennen. Beim Aluminium wird nur die Atomgewichtsdifferenz zur Eisengruppe erwähnt.<sup>234</sup> Zwischen Silizium und Zinn ist eine Lücke freigelassen. Ähnliche Leerstellen finden sich am unteren Rand der Tabelle an den Positionen der Elemente Polonium, Astat und Radium. Diese Leerstellen, ebenso wie die an der Position des Germaniums, werden nicht kommentiert, können aber mit einer gewissen Berechtigung als Platzhalter angesehen werden. Die Zuordnung des Thalliums ist als einzige mit einem Fragezeichen versehen. Das zugehörige Atomgewicht sieht Meyer als nicht gesichert an. An einer früheren Stelle führt er Thallium als Element an, dessen "Atomgewicht sowohl, als dessen Sättigungscapazität nur aus den stoechiometrischen Zahlen nach Analogien erschlossen werden kann, da weder die Dichte gasförmiger Verbindungen, noch die Wärmecapazität der Atome bekannt ist"<sup>235</sup>. Demnach wäre die Zuordnung durch die Ähnlichkeit der Verbindungen des Thalliums mit denen der Alkalimetalle, sowie durch die ungefähr passende Differenz der Atomgewichte begründet. Die Unterschiede im chemischen Verhalten der Elemente waren noch nicht erkennbar, da auch Rubidium und Cäsium erst kürzlich entdeckt und noch nicht rein dargestellt worden waren.

Meyers Schema könnte mit einiger Berechtigung als ein Periodensystem der Hauptgruppenelemente angesehen werden: Die Elemente sind nach ihrem Atomgewicht und ihrer Wertigkeit geordnet. Die Periodizität wird durch die Regelmäßigkeit der Atomgewichtsabstände ausgedrückt; ein Kriterium, das auch Mendelejew als entscheidend ansah.<sup>236</sup> Dagegen wird angeführt, daß Meyer die Bedeutung seines Systems nicht erkannt habe, daß er nur einen Teil der Elemente einordnet und daß er eine ganze Gruppe, eben die dritte Hauptgruppe, nicht erkannt und klassifiziert habe.<sup>237</sup> Aber fehlt nicht auch in Mendelejews Periodensystem eine ganze Gruppe von Elementen, die Edelgase, deren Existenz noch nicht bekannt war? Als entscheidend gilt ferner, daß in Meyers System die Atomgewichtsdifferenzen explizit aufgeführt sind. In den Periodensystemen ist dies nicht mehr der Fall, doch sind sie natürlich implizit durchaus vorhanden. Sie haben lediglich ihre argumentative Funktion eingebüßt. So klar und eindeutig dieses Kriterium zur Unterscheidung der späten Differenzensystemen von den frühen Periodensystemen sein mag, angesichts der

---

<sup>234</sup> Ebenda, S. 139.

<sup>235</sup> Ebenda, S.123.

<sup>236</sup> D. Mendelejew, *Journal Russ. Phys.-Chem. Ges.*, 1 (1869) S. 60, zitiert nach H. Cassebaum, *Die Stellung der Arbeiten von J. B. Dumas (1800 – 1884) und A. Strecker (1822 – 1871) in der Entwicklung des Periodensystems*, NTM (Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin), 8 (1971) S. 54.

<sup>237</sup> Johannes Willem van Spronsen, *Hundert Jahre Periodensystem der Elemente*, NTM (Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin), 6 (1969) S. 23.

Bedeutung, der verschiedenen Relationen die in systematischer Weise in beide Arten von Systemen eingehen, erscheint es äußerst fragwürdig.

Unterschiedliche Persönlichkeiten suchen hier eine Klassifikation der Elemente zu vollziehen, bei der sie auf sehr verschiedene Ähnlichkeitsrelationen zurückgreifen und deren verschiedene Aspekte individuell sehr verschieden gewichten. Dieser Rekurs ist notwendig, da die vorhandenen Informationen nicht hinreichen um eine eindeutige Zuordnung zu ermöglichen. Da diese Wissenschaftler an unterschiedlichen Orten und meist nicht genau gleichzeitig arbeiten variieren zudem auch die ihnen zur Verfügung stehenden Informationen. Die Lösung des Rätsels ist nicht vorgegeben, sie befindet sich im Prozeß der Entwicklung. Dies unterscheidet wissenschaftliches Rätsellösen von Kreuzworträtsellösen. Die eindeutige Zuordnung der Elemente wird erst 1913 möglich sein, wenn die Kernladungszahl entdeckt sein wird, eine Entdeckung, die allerdings wiederum erheblich von den bis dahin konstruierten Periodensystemen abhängig sein wird. Dieser Zirkel kann nur durch einen vorläufigen Verzicht auf Eindeutigkeit und Falsifizierbarkeit sowie den Gebrauch von Ähnlichkeitsrelationen und vorsichtigen Spekulationen durchbrochen werden. Jedes der so entstehenden Klassifikationssysteme hat daher aus heutiger Sicht bestimmte Meriten und Fehler und präsentiert bestimmte sorgfältige Erwägungen und Bedenken des jeweiligen Konstrukteurs mit der gleichen Deutlichkeit, wie sein Vertrauen in die eigene Erfindung, Vorsicht, Zurückhaltung und bestimmte Glaubensmaximen. Keine bedeutende Theorie wurde jemals von ihrem Entdecker in vollem Umfang verstanden.<sup>238</sup> Die Frage ob das vorliegende Schema bereits ein Periodensystem ist oder den damaligen Periodensystemen nur sehr ähnlich ist, hat vermutlich keine eindeutige Antwort, und einige der vorgebrachten Begründungen sind offensichtlich national gefärbt.

Hier zeigt sich, daß die Entdeckung des Periodensystems ein langwieriger evolutiver Prozeß ist, der auch durch den sehr bedeutsamen und großartigen Beitrag von Dimitri Mendelejew noch lange keinen Abschluß gefunden hat. Sucht man dessen langwierigen Verlauf auf einen Ort, einen Zeitpunkt und eine Person zu reduzieren, werden diverse Aporien eine notwendige Folge sein.

Mendelejew selbst kannte die Arbeiten von Dumas und Strecker und würdigte beide.<sup>239</sup> In der Nacht vor dem entscheidenden 17. Februar 1869 soll Mendelejew im Schlaf die Idee gekommen sein, daß die Faktoren von 2 bzw.  $\frac{1}{2}$  bei den Atomgewichtsdifferenzen von Adolph Strecker mit den Faktoren identisch sein könnten, die Stanislaw Cannizzaro für seine Revision der Atomgewichte benutzt hatte.<sup>240</sup> Damit war erneut jener Schritt von einem Differenzen- zu einem Periodensystem vollzogen. Auch Gustavus Detlef Hinrichs, der ebenfalls zu den Entdeckern des Periodensystems gerechnet wird, kannte die Arbeiten von Dumas und baute auf diesen auf.<sup>241</sup>

---

<sup>238</sup> M. Strauss, *Intertheory Relations*, in P. Weingartner und G. Zecha (Hrsg.), *Induction, Physics and Ethics*, Reidel, Dordrecht 1970, S. 262.

<sup>239</sup> D. Mendelejew, *The Periodic Law of the Chemical Elements*, *Journal of the Chemical Society (London)*, **55** (1889) S. 634 – 656.

<sup>240</sup> H. Cassebaum, *Die Stellung der Arbeiten von J. B. Dumas (1800 – 1884) und A. Strecker (1822 – 1871) in der Entwicklung des Periodensystems*, NTM (Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin), **8** (1971) S. 53.

<sup>241</sup> Ebenda, S. 52,

Bemerkenswert ist ferner, daß Dimitri Mendelejew, der zu seinen besonderen Verdiensten bei der Entdeckung des periodischen Systems die Zurückweisung der Prout'schen Hypothese zählte, die er für spekulativ und falsch hielt,<sup>242</sup> von eben dieser Hypothese in hohem Maße profitiert hatte. Nicht nur durch die im Streit um diese Hypothese vorgenommenen, besonders akribischen Atomgewichtsbestimmungen, sondern vor allem durch die Arbeiten seiner Vorläufer Dumas und Strecker, die sich zu der umstrittenen Annahme von Prout bekannten. Denn Atomgewichtsdifferenzen erscheinen erst dann sinnvoll, wenn die Atomgewichte in irgendeiner Weise zusammengesetzte Größen sind. Indem Mendelejew seine Arbeit auf Vorarbeiten von Dumas und Strecker aufbaute, arbeitete er mit einer Annahme, die er explizit ablehnte.

#### 3.4.4 Triaden-, Differenzen-, und Periodensysteme

Historisch läßt sich, wie bereits gezeigt, eine Entwicklungslinie von den Triadensystemen über Differenzensysteme zu den Periodensystemen ziehen: Arbeiten an Differenzensystemen beginnen stets bei Triadensystemen und die Arbeiten an Periodensystemen gehen jeweils von Differenzensystemen aus. Alle bisher bekannten Entdecker des Periodensystems haben sich mit Differenzensystemen beschäftigt.<sup>243</sup>

In logischer Hinsicht sind Triaden ein Spezialfall der Atomgewichtsreihen der Differenzensysteme: Die Triade ist eine auf drei Elemente beschränkte Reihe der Form  $a$ ,  $a + b$ ,  $a + 2b$ . Triadensysteme können jedoch nicht in gleicher Weise auf Differenzensysteme zurückgeführt werden. Die historischen Relationen zwischen den Triaden – Reaktivitätstendenzen bei Döbereiner, Ähnlichkeitsübergänge von einem bestimmten Element einer Triade zur nächsten Triade bei Lenßen – können nicht auf alle Gruppen verallgemeinert werden oder sind nicht signifikant. Zudem gehen akzidentelle Triaden, wie sie bei Ernst Lenßen überwiegen, nicht in den Gruppen und Elementfamilien auf. In den historischen Differenzensystemen kommen solche Relationen nicht vor. Dort findet man statt dessen parallele Progression der Atomgewichte wie bei Dumas und Strecker oder Valenzkonzepte, wie bei Tschermak und Meyer. Solche Relationen wären zwar durchaus geeignet, um Triaden zu einem System zu verbinden, und die Systeme sind im nachhinein gut vorstellbar, aber historisch sind sie nicht aufgetreten. Der Grund dafür dürfte kontingenter Natur sein: Als diese Konzepte zur Verfügung standen, hatte man sich bereits von der Beschränkung auf drei Elemente verabschiedet und war zu Gruppen oder Familien übergegangen, die auf chemischer Ähnlichkeit und Atomgewichtsdifferenzen basierten.

Die Relationen zwischen den Gruppen der Differenzensysteme bestehen hingegen in den chemischen Periodensystemen fort, weshalb diese als Erweiterung und Verallgemeinerung der Differenzensysteme aufgefaßt werden können. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß sowohl nach dem bloßen Augenschein, wie nach den eingehenden Relationen der Unterschied zwischen den früheren und den späteren Differenzensystemen größer erscheint als zwischen diesen und den frühen

<sup>242</sup> Johannes Willem van Spronsen, *Hundert Jahre Periodensystem der Elemente*, NTM (Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin), **6** (1969) S. 37.

<sup>243</sup> H. Cassebaum, *Die Stellung der Arbeiten von J. B. Dumas (1800 – 1884) und A. Strecker (1822 – 1871) in der Entwicklung des Periodensystems*, NTM (Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin), **8** (1971) S. 49 – 53.

Periodensystemen. Inwieweit die Differenzensysteme überhaupt als eine natürliche Art aufgefaßt werden können, bedürfte daher weiterer Diskussion. Erweiterung versteht sich hier bezüglich der Zahl der klassifizierten Elemente und Verallgemeinerung hinsichtlich des Verständnisses der Atomgewichtsrelation. Die Feststellung paralleler Atomgewichtsdifferenzen in allen Gruppen ist mit der Behauptung äquivalent, die chemischen Eigenschaften seien eine Funktion des Atomgewichtes, denn die Gruppen sind ja anhand der chemischen Eigenschaften zusammengestellt. Es können drei Minimalfälle unterschieden werden:

1. Es ist möglich und wahrscheinlich, daß eine Anordnung der Elemente gemäß einer Ähnlichkeitsrelation und der Atomgewichtsdifferenzen einer Anordnung in einem Periodensystem äquivalent ist. (Dabei können auch Freie Plätze für fehlende Elemente positioniert sein, wie im Falle des Systems von Tschermak.)
2. Eine Anordnung der Elemente gemäß einer Ähnlichkeitsrelation, der Atomgewichtsdifferenzen innerhalb der Gruppen und eine parallele Progression der Atomgewichte der Gruppen derart, daß die Atomgewichtsdifferenzen zwischen benachbarten Gruppen minimal sind, ist einem Periodensystem äquivalent.
3. Eine Anordnung der Elemente gemäß einer Ähnlichkeitsrelation, der Atomgewichtsdifferenzen innerhalb der Gruppen und nach der Valenz der Gruppen ist einem Periodensystem äquivalent.

Ob ein solches System ein Periodensystem ist oder nicht, könnte nur unter Rekurs auf die meist fraglichen Intentionen des Konstrukteurs beantwortet werden. Aber was wäre diese Intention? Die Absicht ein neues besseres System zu konstruieren oder der Glaube, daß das so gefundene System ein natürliches sei, daher gesetzescharakter habe (periodisches Gesetz) und exakte Vorhersagen erlaube. Die Zahl der klassifizierten oder korrekt klassifizierten Elemente ergibt ein noch unsichereres Indiz, da es gute Gründe gibt Elemente mit noch unklaren Eigenschaften nicht zu klassifizieren. Angesichts dieser Problematik der genauen Abgrenzung der verschiedenen Systemarten könnte man annehmen, daß jeder Gegenstand im Kontext der Chemie, der bereits bekannten Periodensystemen ähnlich sieht, indem er chemische Elemente in geeigneter Weise zu Gruppen zusammenfaßt und diese Gruppen in geeigneter Weise anordnet, ein Periodensystem sei und daß die Frage, was ein Periodensystem sei, keine eindeutigere Antwort hat.

### 3.5 Die Ordnungszahl

Die Idee, den Elementen zusätzlich zu ihrem Atomgewicht eine Ordnungszahl zuzuweisen, geht in einer rudimentären Form auf John Alexander Reina Newlands zurück. Elementen mit gleichem Atomgewicht sollte dabei auch eine gleiche Ordnungszahl zukommen. Elemente mit aufeinanderfolgende Nummern gehörten zu einer Gruppe oder hielten gleiche Positionen in unterschiedlichen Gruppen. Die beiden ersten Elementen einer Gruppe hatten einen Abstand von jeweils sieben.<sup>244</sup>

---

<sup>244</sup> J. Newlands, *On Relations Among the Equivalents*, *Chemical News*, **10** (20. August 1864) S. 94.

	No.	.	No		No.		No.		No.		
Group	a.	N	6	P	13	As	26	Sb	40	Bi	54
"	b.	O	7	S	14	Se	27	Te	41	Os	50
"	c.	Fl	8	Cl	15	Br	28	I	42	--	
"	d.	Na	9	K	16	Rb	29	Cs	43	Tl	52
"	e.	Mg	10	Ca	17	Sr	30	Ba	44	Pb	53

**Tab. 6:** Ordnungszahlen der Elemente nach Newlands.<sup>245</sup>

In der folgenden Publikation nannte Newlands dieses Schema "Law of Octaves", nachdem er ergänzend festgestellt hatte, daß die folgenden Abstände Vielfache von sieben seien.<sup>246</sup> Zwar wird Newlands Idee immer wieder von modernen Historikern gefeiert,<sup>247</sup> seine Zeitgenossen maßen ihr jedoch keinerlei Bedeutung zu und reagierten spöttisch, wie etwa George Carey Foster, der Newlands fragte, ob er es nicht auch mit einer alphabetischen Ordnung versucht habe. Bei genauerer Betrachtung war diese Äußerung zwar sicherlich nicht fair aber auch nicht ganz unverständlich. Für die Ordnungszahlen von Newlands gab es weder eine Methode der Bestimmung noch eine Anwendung. Die einzige Abweichung der Folge der Ordnungszahlen von der Folge der Atomgewichte findet sich bei den beiden Elementen Tellur und Jod. Newlands hat diese Abweichung nicht diskutiert und viele Chemiker neigten eher dazu die Genauigkeit der Atomgewichtsbestimmung des Tellurs anzuzweifeln – so z. B. Mendelejew – als hier eine echte Abweichung zu sehen.<sup>248</sup> Es war daher nicht klar worin der fundamentale Unterschied zwischen Ordnungszahl und Atomgewichtsfolge bestehen sollte. Somit war diese neue Größe ohne Begründung, eine überflüssige Entität im Sinne Occams. Aus diesen Gründen hat dieser sehr bekannte chemische Vorläufer keine echte Gemeinsamkeit mit den späteren Konzepten der Ordnungs- und der Kernladungszahl.

Die physikalische Ordnungszahl wurde dagegen ursprünglich mit der Elektronenzahl eines Elementes identifiziert. Nachdem Charles Barkla zwischen der Bremsstrahlung und einer charakteristischen Eigenstrahlung unterschieden hatte und Ernest Rutherford aufgrund seiner Versuche zur Streuung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlung bemerkt hatte, daß die Zahl der Elektronen in etwa dem halben Atomgewicht proportional sei, suchte Jan Atram van den Broek diese Resultate für eine „Rekonstruktion“ des Mendelejew'schen Systems zu nutzen.<sup>249</sup> Die Anzahl der möglichen Elemente sollte gleich der Zahl möglichen Permanentladungen sein und nicht größer als 120, der ungefähren Elektronenzahl im Uran. Van den Broek nahm zuerst an, die Zahl der chemischen Elemente müsse größer sein. In einem zweiten Brief korrigierte er diese

<sup>245</sup> Ebenda, S. 94.

<sup>246</sup> J. A. R. Newlands, *On the Law of Octaves*, *Chemical News*, **12** (18. Aug. 1865) S. 83.

<sup>247</sup> Carmen J. Giunta, *J. A. R. Newlands' Classification of the Elements: Periodicity, but no System*, *Bull. Hist. Chem.* **24** (1999) Page 24. Eric R. Scerri, *A Philosophical Commentary on Giunta's Critique of Newlands Classification of the Elements*, *Bull. Hist. Chem.*, **26**, (2001) Page 124. Carmen J. Giunta, *A Response to Scerri's Commentary*, *Bull. Hist. Chem.*, **26**, (2001) Page 130.

<sup>248</sup> Bei den Elementen Kobalt und Nickel, die ebenfalls eine Umkehr der Atomgewichtsreihenfolge aufweisen ist die Abweichung der Atomgewichte von einander zu gering, als daß sie mit den damaligen Methoden hätte eindeutig festgestellt werden können.

<sup>249</sup> A. van den Broek, *The Number of Possible Elements and Mendeléeff's "Cubic" Periodic System*, *Nature*, **87** (20. July 1911) S. 78.

Ansicht, nachdem er – wie auch Geiger und Marsden – festgestellt hatte, daß der Anteil der gestreuten  $\alpha$ -Partikel proportional zum Quadrat der Ordnungszahl sei, und die Abweichung vom Quadrat des halben Atomgewichts erheblich sei.<sup>250</sup> Ferner hatte R. Whiddington 1911 gefunden, daß die minimale Geschwindigkeit eines Kathodenstrahles, die benötigt wird eine Röntgenemission zu stimulieren, von der Atommasse abhängig ist. Diese Ergebnisse veranlaßten Henry Moseley ab dem Sommer 1913 die K- und L-Röntgenspektren der Elemente zu untersuchen, wobei er annahm, daß die Frequenz der  $k_{\alpha}$ -Linie des Röntgenspektrums zur Ladungszahl  $Z$  proportional sein sollte. Die gefundene Abhängigkeit konnte durch die erstaunlich einfache Gleichung  $\nu_{k_{\alpha}} = (\frac{3}{4}R)(Z - 1)^2$  beschrieben werden, wobei  $R$  die Rydbergkonstante und  $\frac{3}{4}R$  der Bohr-Balmer-Koeffizient ist. Demnach galten für die inneren Schalen der schweren Elemente die gleichen Prinzipien, die Bohr für das Wasserstoffatom angenommen hatte.<sup>251</sup> Eine mathematische Ableitung der Formeln Moseleys aus den Bohr'schen Prinzipien gelang jedoch nicht. Moseley begann im Anschluß mit der Untersuchung der Elemente, besonders der seltenen Erden, um festzustellen, welche Positionen des Periodensystems noch offen seien. Georges Urbain, der Moseley im Mai 1914 aufsuchte, um Proben eines neuen mutmaßlichen Erdelementes Keltium untersuchen zu lassen, bemerkte enttäuscht, daß das „romantische Zeitalter der chemischen Entdeckungen nun vorüber sei“.<sup>252</sup> Tatsächlich hatten sich hervorragende Physiker mehr als zehn Jahre bemüht, die Ergebnisse der Chemie zu rekonstruieren. Wo diese Rekonstruktion gelang, erwiesen sich physikalische Meßverfahren oft als weniger aufwendig und präziser, sodaß nun Chemiker genötigt waren ihre Ergebnisse den physikalischen Theorien anzupassen. Eine logische Abhängigkeit dieser Resultate besteht nicht. Gaston Bachelard spricht ganz zu recht von einer ‚Verdoppelung der Phänomenologien‘.<sup>253</sup> Die Arbeiten Urbains und Moseleys können unabhängig voneinander bestehen. Weder kennt die Chemie eine Kernladungszahl noch kann die Physik zu diesem Zeitpunkt Atomgewichte bestimmen. Auch die aus dem Periodensystem abgeleiteten Ordnungszahlen sind von denen Moseleys unabhängig. Der Bezug aufeinander entsteht aufgrund der fundamentalen Annahme, daß Objekte, die in physikalischer und chemischer Hinsicht verschiedene Eigenschaften zeigen, dennoch identisch sein können. Auf dieser fundamentalen Annahme von der einen Welt der Wissenschaften basieren die Hypothesen von van den Broek und die Angaben von Moseley über Anzahl und Positionen fehlender Elemente. Alternativ zu einer Theorienreduktion wäre demnach ein Nebeneinander von Theorien denkbar, wobei Wissenschaftler sich je nach Genauigkeit, Einfachheit und Aufwand der einen oder anderen Theoriekomponenten bedienen, um sie anzuwenden oder weiter zu entwickeln. Das resultierende Gebäude würde eher ökonomischen Gesichtspunkten genügen als etwa mathematischer Herleitbarkeit aus wenigen wohl bestätigten Axiomen einer kohärenten Theorie.

<sup>250</sup> A. van den Broek, *Intra-atomic Charge*, Nature, **92** (27. November 1913) S. 372 – 373.

<sup>251</sup> H. Moseley, *The High-Frequency Spectra of the Elements*, Philosophical Magazine, **26** (1913) S. 1025 – 1034

<sup>252</sup> J. L. Heilbron, *Moseley*, Dictionary of Scientific Biography, C. C. Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Vol. IX, S. 544.

<sup>253</sup> Gaston Bachelard, *Epistemologie*, Ullstein, Frankfurt a. M. 1974, S. 92.

## **Kapitel 4**

# **Relationen zwischen Gruppen von Elementen**

Die Einteilung in Relationen zwischen Elementen und solchen zwischen Gruppen von Elementen ist keineswegs eine strikte Trennung. So können Valenzen ebenso gut als Interelement- wie als Intergruppenrelationen aufgefaßt werden. In beiden Fällen sind sie für das Periodensystem konstitutiv. Doch Valenzen können keine Gruppen konstituieren, weil sie zwar Elemente bis zu einem gewissen Grade zu Gruppen und Gruppen zum Periodensystem zusammenfassen können, aber mit Hilfe der Valenz lassen sich die Elemente innerhalb der Gruppen nicht ordnen. Daher soll hier der Aspekt der „Relation zwischen Gruppen“ in den Vordergrund gerückt werden.

## **4.1 Valenz**

### **4.1.1 Zum Verständnis des Valenzbegriffs**

Der Begriff der Valenz kann als ein Versuch gesehen werden, stöchiometrische Analogien durch ein theoretisches Konstrukt zu präzisieren. Aus den stöchiometrischen Regelmäßigkeiten, die um die Wende zum 19. Jahrhundert die Beachtung zahlreicher Chemiker fanden, suchte man ein Atomgewicht abzuleiten. C. A. Russell<sup>254</sup> stellt in seinem Buch *The History of Valency* dieses Atomgewicht als das Produkt von Äquivalentgewicht und Valenz dar,<sup>255</sup> wodurch er quasi die Valenz mit den Annahmen über die stöchiometrische Zusammensetzung identifiziert. Wie er selber im weiteren ausführt, war für die Entwicklung des Begriffs die Auffassung der chemischen Bindung und der mit ihr konstituierten chemischen Aggregate von größter Bedeutung. Nachdem der Begriff der Valenz einmal geprägt war, versuchte man ihn stets den jeweils neuen Erkenntnissen über Bindungen und Verbindungen anzupassen. So wurde der Valenz kurz vor der Jahrhundertwende z. B. die Koordinationszahl an die Seite gestellt. Heute spricht man überwiegend von Oxidationszahl und Koordinationszahl. Gerd Hanekamp sucht dem in seiner Dissertation *Protochemie, vom Stoff zur Valenz* Rechnung zu tragen, wenn er definiert:

Jedes Atom einer chemischen Struktur, die im Rahmen eines atomistischen Konstruktes formuliert wird, ist an einer bestimmten Anzahl von Bindungen beteiligt. Die Anzahl

---

<sup>254</sup> C. A. Russell, *The History of Valency*, Leicester University Press, Oxford 1971, S. 13.

<sup>255</sup> Ebenda, S. 9.

dieser Bindungen wollen wir **Valenz** im engeren Sinne nennen. Statt also Valenz als Eigenschaft eines Atoms einzuführen [...]. Damit sind zwar viele Verwendungsweisen ausgeschlossen, die als chemiegeschichtliche Relikte noch verbreitet sind. Wir aber wollen der Klarheit halber auf derartige Erweiterungen der Terminologie verzichten<sup>256</sup>

Zwar sollte die Betrachtung von Atomen tatsächlich auf atomistische Konstrukte beschränkt werden, aber ob auch die Valenz allein auf solche Kontexte begrenzt werden muß, scheint fraglich. Valenz soll hier als die einem Element immanente Potenz, nur bestimmte stöchiometrische Verhältnisse einzugehen, aufgefaßt werden. Auf diese Weise genügt der Begriff eher dem historischen Kontext und dem Sprachgebrauch. Viele bedeutende Chemiker des 19. Jahrhunderts, zuletzt Frantisek Wald und Wilhelm Ostwald, standen dem Atomismus skeptisch gegenüber. Valenz wäre demnach sowohl als eine Eigenschaft des Stoffes, wie gegebenenfalls seiner Atome aufzufassen und weder auf stoffliche noch atomare Konstrukte allein beschränkt.

Ob man dagegen von einer Potenz spricht, die sich in konkreten Verbindungen aktualisiert und deren Begriff aus solchen Verbindungen abgeleitet wird, oder ob man nur im Zusammenhang einer gegebenen Verbindung von Valenz sprechen möchte, ist eine Frage der Absichten. Die erste Bestimmung ist pragmatischer Natur und dem Sprachgebrauch von Chemikern entlehnt, die einem Element bestimmte Valenzen zuweisen und unbeschwert von fiktiven Verbindungen sprechen, die es zu synthetisieren gelte, ohne die formal logischen Implikationen solcher Redeweise zu erwägen. Die zweite semantische Bestimmung ist strikt extensional und trägt eben diesen metatheoretischen Anforderungen Rechnung. Für eine formale Rekonstruktion des Valenzbegriffs könnte sie vorteilhaft sein. Den gegenwärtigen Anforderungen der Chemie kann keine dieser simplen Bestimmungen genügen. Zur Zeit werden zahlreiche außergewöhnliche Formen der chemischen Bindungen untersucht und der Bindungsbegriff selber bedürfte einer neuen Bestimmung. Ob zwischen zwei Zentren eine Bindung vorliegt oder eine Mehrfachbindung, wird anhand des Abstandes der Zentren voneinander festgelegt, der durch Röntgen- oder Neutronendiffraktion experimentell bestimmt, bzw. durch quantenmechanische *ab initio* Rechnungen theoretisch berechnet werden kann. Der Begriff der chemischen Bindung spielt in diesen Verfahren bzw. Theorien keine Rolle mehr und wird erst nachträglich bei der chemischen Interpretation der Ergebnisse eingeführt. Mit dem Bindungsbegriff wird naturgemäß auch der Valenzbegriff unsicher, und es wäre denkbar, daß dieser Begriff ganz aufgegeben oder durch andere Konzepte ersetzt wird.

#### 4.1.2 Die Radikaltheorie

Auch in historischer Perspektive ist der Valenzbegriff eng mit dem Verständnis von chemischer Affinität und Bindung verknüpft. Seine Wurzeln lassen sich durch die beiden konkurrierenden Theorien der organischen Chemie der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts, der Radikal- und der Typentheorie, zurückverfolgen zur Theorie der Affinität von Berzelius. Der Ausgangspunkt für Berzelius war die von Humphrey Davy in seiner berühmten *Bakerian Lecture* von 1807 geäußerte Idee, die Ursache der chemischen Affinität seien elektrische Kräfte. Diese Idee wurde von Jöns Jacob Ber-

---

<sup>256</sup> G. Hanekamp, *Protochemie vom Stoff zur Valenz*, Königshausen und Neumann, Würzburg 1997, S. 230f.

zelius zu einer dualistischen Theorie ausgearbeitet, bei der einzelnen Atomen positive oder negative Ladungsüberschüsse zukamen. Solche elektropositiven und negativen Atome konnten ihre überschüssige Ladung durch die „chemische Verbindung“<sup>257</sup> kompensieren. Die dualistische Theorie erklärte sowohl warum zwei Elemente miteinander reagierten, als auch warum dies in bestimmten Proportionen geschah. Ferner erklärte sie die Bildung von Verbindungen höherer Ordnung, d. h. solche in die Verbindungen eingingen, wie z. B. Ammoniumchlorid oder Metallkomplexe, durch die Kompensation von Restladungen. Zu ihrer Zeit war diese Theorie keineswegs die einzige Erklärung der Affinität, doch war sie aufgrund ihrer vielseitigen Anwendbarkeit in der anorganischen Chemie sowie des Einflusses und Ansehens von Jöns Jacob Berzelius besonders verbreitet. Eine konkurrierende Theorie, die unter anderem von Tobern Bergman, Guyton de Morveau und Pierre Berthollet vertreten wurde, nahm die Newton'sche Gravitation als Ursache der chemischen Affinität an.<sup>258</sup> Die Theorien von Immanuel Kant<sup>259</sup> und Friedrich Wilhelm Schelling gingen von nicht näher benannten attraktiven und repulsiven Kräften aus, deren Gleichgewicht nicht nur chemische Affinität, sondern zumindest bei Schelling die Materie überhaupt konstituierte.<sup>260</sup> Ferner wurden unter den Begriff der Affinität nicht allein die chemische Bindung, sondern auch andere äußerlich verwandte Phänomene, wie Kohäsion, Adhäsion, Elastizität und Viskosität subsumiert.

Mit dem raschen Aufschwung der organischen Chemie zu Beginn des 19. Jahrhunderts wurde die bis dahin vorherrschende anorganische Chemie innerhalb weniger Jahrzehnte weit überflügelt und es ergab sich die Notwendigkeit, die dualistische Theorie auf die organische Chemie zu übertragen. Das Ergebnis dieser Entwicklung war die sogenannte Radikaltheorie. Der Begriff des Radikals war schon von Guyton de Morveau 1787 für die Reste der organischen Säuren geprägt und von Berzelius unter der Prämisse angenommen worden, daß Radikale keinen Sauerstoff enthalten könnten. Die Idee des organischen Radikals fand ihre eindrucksvollste Bestätigung in den von Justus Liebig und Friedrich Wöhler durchgeführten und von Berzelius gefeierten Untersuchungen über das Benzoylradikal von 1832. Dieses Radikal blieb durch zahlreiche Reaktionen hindurch unverändert. So konnten z. B. Wasserstoffatome gegen verschiedene Halogene ausgetauscht werden und umgekehrt, aber eine bestimmte Gruppe von Atomen blieb unverändert und auch einige Eigenschaften blieben erhalten. Doch zugleich kamen die ersten Probleme eines dualistischen Konzeptes zutage. Benzoyl enthielt Sauerstoff und das am schwächsten elektronegative Element, der Wasserstoff, konnte ohne größere Veränderungen gegen stark elektronegative Elemente, wie Chlor ausgetauscht werden. Als Reaktion auf Ergebnisse wurde künftig das Radikal in ein eigentliches Radikal und eine Kopola aufgeteilt, an der die Ersetzungen stattfinden konnten, ohne daß das eigentliche Radikal davon betroffen wurde. Diese Hypothese schien in einigen Fällen recht erfolgreich und führte ungewollt zur Einführung von mehr Struktur in die Chemie. Eine weitere Be-

---

<sup>257</sup> Leopold Gmelin, *Handbuch der Chemie*, 4. Auflage, Buchhandlung Karl Winter, Heidelberg 1843, Bd. I (1843), S. 145.

<sup>258</sup> Ebenda, S. 145ff.

<sup>259</sup> I. Kant, *Anfangsgründe der Naturwissenschaft*, 3. Aufl. S. 75.

<sup>260</sup> F. W. J. Schelling, *Ideen zu einer Philosophie der Natur*, 2. Verb. Aufl., Krüll, Landshut 1803 S.453.

stätigung schienen die zwischen 1837 und 1843 von Robert Bunsen an der sogenannten Cadet'schen Flüssigkeit durchgeführten Versuche zu erbringen. Das Kakodyl ( $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ )<sub>2</sub>, eine stark riechende dimere Arsenverbindung, erschien mit den damaligen Analysemethoden als Monomer der empirischen Formel  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$  und konnte zum dimeren Kakodyloxid  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$  umgesetzt werden. Daß hier kein erstes freies Radikal isoliert worden war, sondern ein Dimer vorlag, konnte erst durch Dampfdichtebestimmungen in den 1860er Jahren belegt werden. Bunsens Untersuchungen wurden zunächst von seinen Schülern Hermann Kolbe und besonders Edward Frankland fortgesetzt. Aufgrund der zahlreichen bedeutenden deutschen Vertreter dieser Theorie wird hier gerne von einer deutschen Tradition gesprochen, in die in stärkerem Maße naturphilosophische und romantische Ideen eingingen, wie Annahmen über die Existenz einer geometrischen Struktur und der strenge Kräftedualismus. Es sollte dabei allerdings berücksichtigt werden, daß zumindest einer der dezidiertesten Vertreter dieser Richtung, nämlich Justus Liebig, ein Kenner und entschiedener Gegner der Naturphilosophie war.

### 4.1.3 Die Typentheorie

Die konkurrierende Typentheorie wurde dagegen in Frankreich von Auguste Laurent und seinem mit Auguste Comte befreundeten Lehrer Jean-Baptiste Dumas aus Resultaten der organischen Chemie entwickelt. Ihr hervorragendster Vertreter war der Elsässer Charles Gerhard. Dazu kommt ein stark positivistischer Einschlag, so daß mit einiger Berechtigung von einer französischen Tradition gesprochen werden kann. Die Typentheorie als eine unitarische Theorie ist den weit überwiegend kovalenten Bindungen, wie sie für die organische Chemie typisch sind, adäquater als eine dualistische Theorie, die an ionischen Salzen und Säuren entwickelt worden ist.

Am Anfang der Typentheorie steht Auguste Laurent, der durch eine neuartige Interpretation von Ergebnissen seines Lehrers Dumas – der Darstellung der Haloforme aus Methanol, Halogen und einer Base – bereits 1836 seine Idee eines unwandelbaren Kohlenstoffgerüsts entwickelt hatte und dafür von Liebig und Berzelius scharf kritisiert worden war. Aber 1839 formulierte dann auch Dumas selbst, nachdem er Essigsäure in Trichloressigsäure umwandeln konnte und beide Säuren ähnliche Eigenschaften hatten, einen chemischen Typ als einer Reihe von Substanzen mit gleicher Anzahl von Äquivalenten, in gleicher Weise verbunden und mit ähnlichen chemischen Eigenschaften begabt. Die Position der Elemente im Typ sollte dabei wichtiger sein als ihre z. B. elektrochemische Natur. Da der Typ keinerlei Annahmen über die Struktur der Radikale machte, konnten in dieser Theorie nicht nur Kohlenstoffgerüste sondern auch Wasserstoff oder Halogene als Radikale auftreten.

Diese „ältere Typentheorie“ oder „Substitutionstheorie“ erhielt in den 1850er Jahren neue Impulse und wurde systematisiert. Aufgrund von Untersuchungen zur Ethersynthese, entwickelte Alexander William Williamson, ein Freund John Stuart Mills und Schüler Auguste Comtes, 1850 den Wassertyp, dem Alkohole und Ether angehörten und der somit organische und anorganische Chemie übergreifend verband. Ganz ähnliche Untersuchungen und Erwägungen führten August Wilhelm Hofmann dazu, einen Ammoniaktyp zu entwickeln, dem sämtliche Amine angehörten. Diese Arbeiten wurden von Charles Gerhardt in seinem einflußreichen Lehrbuch

*Traité de chimie organique* zur Viertypenlehre mit Salzsäure und Wasserstoff als zusätzlichen Grundtypen erweitert. Eine der wichtigsten Leistungen der Theorie war die Zuordnung zahlreicher organischer Verbindungen zu sogenannten „homologen Reihen“ verwandter Moleküle. Innerhalb dieser Reihen konnte man des öfteren beobachten, wie das „Atomgewicht“ derart zunahm, daß die Gewichts­differenz zwischen aufeinanderfolgenden Gliedern der Reihe eine Konstante der jeweiligen Reihe war. Diese Beobachtung dürfte für die Entwicklung der Differenzensysteme der anorganischen Chemie von erheblicher Bedeutung gewesen sein. Die Typentheorie verzichtete dabei auf jegliche Art von Untersuchungen oder Interpretationen der Struktur, die über die Zuordnung zu einem Typ hinausging. Dieser „strukturelle Agnostizismus“ wurde auch nicht durch Einführung weiterer Typen und die Zulassung gemischter Typen abgemildert. Entscheidend war lediglich der Substitutionswert, die „Atomigkeit“ des Radikals.

#### 4.1.4 Die historische Entwicklung des Valenzbegriffs

Für die Entwicklung des Valenzkonzeptes erwies sich die Verbindung dieser unterschiedlichen Sichtweisen als wichtig, ein Sachverhalt der sich in den Biographien der beteiligten Wissenschaftler niederschlägt.

So war August Kekulé ein Schüler Liebigs. In Paris hatte er bei Dumas gehört und freundschaftliche Bande zu Adolphe Wurtz und Charles Gerhardt geknüpft. Den *Traité de chimie organique* hatte er vor dessen Veröffentlichung als Manuskript gelesen. In London trat er mit Alexander Williamson in Verbindung, einem weiteren Schüler Liebigs, der eine liberale Typentheorie vertrat und die strukturellen Annahmen der Radikaltheorie zu übernehmen suchte. Ferner traf er Edward Frankland, der 1852 bereits die Tendenz der Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon festgestellt hatte, Verbindungen zu bilden, in welchen 3 oder 5 Äquivalente anderer Elemente enthalten sind. Kekulé konstatierte auf Grund seiner Arbeiten in London, die Zweiatomigkeit von Sauerstoff und Schwefel gegenüber der Einatomigkeit von Wasserstoff und den Halogenen.<sup>261</sup> In einer aufsehen erregenden Arbeit folgte 1858 die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, womit sich eine Systematik ergab.

Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffes wurde fast gleichzeitig von Archibald Scott Couper eingeführt, einem Schotten der 1852 Philosophie in Edinburgh bei William Hamilton, einem Kantianer und Common-Sense-Philosophen, studiert hatte. 1855 ließ er sich in Berlin nieder und begann ein Chemiestudium, das er bereits ein Jahr später im Laboratorium von Adolphe Wurtz in Paris fortsetzte. Zu Anfang des Jahres 1858 bat er Wurtz um Hilfe, da er der Akademie einen Aufsatz mit dem Titel *On a New Chemical Theory* präsentieren wollte, der dann im Juni, nachdem bereits Kekulé's Aufsatz zum gleichen Thema erschienen war, von Jean Baptiste Dumas verlesen wurde. Während Kekulé ein Anhänger der Typentheorie ist und die Typen aufgrund der Valenz zu erklären sucht, bricht Couper, ein Philosoph mit kaum drei Jahren chemischer Praxis, radikal mit der Typentheorie. Aufgrund von Common-Sense-Überlegungen vergleicht er die Chemie mit einem Buch. Betrachte man alle Wörter nur als Abwandlungen eines Typs und verzichte auf eine Analyse der Wörter, sei das

<sup>261</sup> Grete Ronge, Neue Deutsche Biographie, Historische Kommission bei der Bayrischen Akademie der Wissenschaften (Hrsg.), Dunker & Humblot, Berlin 1977, Bd. 11, S. 417.

ganze Buch unverständlich und wertlos. Genauso hindere Typentheorie den Fortschritt der Chemie, die ihre Analyse soweit wie nur möglich voranzutreiben hätte. Couper unterscheidet zwischen der Affinität und dem Grad der Affinität, der späteren Valenz. Im Gegensatz zu Kekulé läßt er variable, d. h. verschiedene Grade der Affinität bei einem Element zu. Anschließend begründet er mit strukturellen Überlegungen die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, der die einzigartige Eigenschaft habe, mit sich selbst Ketten zu bilden und so die ganze Vielfalt der organischen Chemie ermöglichen. Die chemische Bindung wird in Coupers Strukturformeln erstmalig durch einen Bindungsstrich repräsentiert.

Der Name Valenz für dieses Konzept ist eine Abkürzung des von Odling 1858 eingeführten Namens „Equivalency“. Kekulé sprach von Atomigkeit, Hofmann lehnte diesen Ausdruck ab und schlug statt dessen 1865 den Namen Quantivalenz vor, der dann möglicherweise bereits 1867 von Kekulé selbst sonst aber im folgenden Jahr von Wichelhaus zu Valenz verkürzt wurde und als „Valence“ oder „Valency“ auch ins Englische übernommen wurde. Synonym wurde der Ausdruck „Wertigkeit“ verwendet. Frankland hatte dagegen sehr viel treffender von „combining-power“ und ergänzend dazu erstmals 1866 auch von „chemischer Bindung“ (chemical bond) gesprochen.

#### 4.1.5 Valenz und Periodensystem: einige Parallelen

Mit der Annahme des Valenzkonzeptes beginnt ein rascher Niedergang des strukturellen Agnostizismus, wie er für die Typentheorie kennzeichnend war, und gleichzeitig wird der enge Radikalbegriff, wie er der Radikaltheorie innewohnte, überwunden. Der Substitutionswert der Typentheorie wird verallgemeinert und ist eine Eigenschaft von Elementen und Radikalen. Die homologen Reihen behalten ihre Bedeutung, werden aber auf solche Reihen beschränkt, die nicht nur den Typ, sondern eine bestimmte Gruppierung gemein haben, und deren Radikale in struktureller Hinsicht aufeinanderfolgen, was sich vielfach in Regelmäßigkeiten bei den Atomgewichtsdifferenzen niederschlägt. In dieser Form wird dieses Konzept von Jean Baptiste Dumas erfolgreich in die anorganische Chemie transferiert. Die Valenz kann als ein Nebenprodukt dieser theoretischen Umwälzungen gesehen werden. Alexander William Williamson, Archibald Scott Couper und August Kekulé treten, im Gegensatz zu William Odling und Hermann Kolbe, zudem für eine realistische Interpretation der Atomhypothese und der Konstitutionsformeln ein. Couper beeinflusst während seines kurzen Wirkens in Edinburgh sowohl Alexander Butlerow wie Arthur Crum Brown. Aus Kekulé's Bonner Schule geht der Pionier der Stereochemie Jacobus Henricus van't Hoff hervor. Die Klassifizierung der Verbindungen nach ihrer Struktur unter Hervorhebung einer „typischen“ Gruppe dürfte für die organische Chemie einen ähnlichen Stellenwert haben wie die Einführung des Periodensystems für die anorganische Chemie; in beiden Fällen werden gezielte Vorhersagen und Synthesen möglich, wird die Chemie deduktiv. Die zeitliche Parallelität beider Entwicklungen – sie beginnen in den 1850er Jahren und setzen sich in den 1880er Jahren weitgehend durch, ohne daß ihre Entwicklung abgeschlossen wäre – legt es nahe, von einer zweiten chemischen Revolution zu sprechen, die aus der raschen technisch-industriellen Umsetzung dieser Möglichkeiten zusätzlichen Schub gewinnt.

So, wie das Periodensystem als ganzes von mehreren Entdeckern nahezu gleichzeitig und mit gleicher Priorität eingeführt wird, wird auch das Valenzkonzept binnen weniger Jahre mehrfach entdeckt. Neben August Kekulé und Archibald Scott Couper kommen wichtige Beiträge von William Odling, Edward Frankland und Hermann Kolbe. Während die Entdeckung des Periodensystem sich jedoch über mindestens sieben Jahre hinzieht und unabhängig in England, Frankreich, Deutschland, Rußland und den USA vollzogen wird, erscheinen die wichtigen Veröffentlichungen zum Valenzkonzept binnen weniger als zwei Jahren und sind – mit Ausnahme von Archibald Scott Coupers Beitrag – durch das Wissenschaftliche Klima der 1850er Jahre in London geprägt. In den Biographien der Protagonisten zeigt sich zudem eine Vertrautheit mit beiden Schulen der chemischen Theorie. Ebenso wie die Entwicklung des Periodensystems mit Mendelejew nicht abgeschlossen ist, durchlebt auch das Valenzkonzept in der Folge eine Reihe von Wandlungen. Hier seien nur abschließend erwähnt die Renaissance des elektrochemischen Dualismus in den Jahren nach 1881 durch die Beiträge von Christian Wilhelm Blomstrand, Josiah Parson Cooke und besonders durch die *Faraday lecture* von Hermann von Helmholtz, die Einbeziehung der anorganischen Komplexverbindungen durch Hinzunahme einer Koordinationszahl 1893 durch Alfred Werner sowie Neuinterpretationen im Rahmen der Energetik und der klassischen Quantentheorie.

## 4.2 Parallelität der Atomgewichte zwischen den Gruppen

Die parallele Entwicklung der Atomgewichte zwischen den Gruppen hängt sehr eng mit der Entwicklung der Atomgewichte in den Gruppen zusammen. Diese ist eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für die Parallelität zwischen Gruppen, die im Rahmen der hier gewählten Einteilung gesondert behandelt werden muß. Tatsächlich ist diese Relation historisch und logisch sehr viel näher an der Feststellung des Periodischen Gesetzes der Elemente als jede andere der bisher untersuchten Relationen. Dies könnte der Grund sein, weshalb nur wenige historische Beispiele aufgeführt werden können.

Ein erstes Beispiel wurde 1857 von William Odling veröffentlicht, der neben anderen Relationen zwischen den Elementen die folgende Tabelle aufführt.

C = 12	forms	H <sub>4</sub> C
N = 14	forms	H <sub>3</sub> N
O = 16	forms	H <sub>2</sub> O
F = 18?	forms	HF

**Abb. 11:** Atomgewicht und Valenz bei William Odling.<sup>262</sup>

Wie van Spronsen bemerkte, konnte dieser entgegengesetzt parallele Verlauf von Valenz und Atomgewichten kaum früher erkannt werden, da Kekulé und Couper die

<sup>262</sup> J. W. van Spronsen, *The Periodic System of Chemical Elements*, Elsevier, Amsterdam 1969, S. 89.



die Lebensdaten der Entdecker und einiger ihrer Vorläufer, sowie ihr Alter während der Phase ihrer wesentlichen Beiträge zum Periodensystem.

Die Entdecker des Periodensystems liegen altersmäßig sehr nahe beieinander, mit Ausnahme von Chancourtois, der von Haus aus Geologe, sich noch nicht sehr lange mit Chemie beschäftigt hatte und daher möglicherweise unbefangener an die Klassifikation der Elemente herantreten konnte, ähnlich wie an anderer Stelle John Dalton oder Scott Couper.<sup>267</sup> Solche Gemeinsamkeiten können natürlich zufälliger Natur sein.

Name	Lebensdaten	Jahr des geleisteten Beitrags	Alter zu dieser Zeit
Dumas	1800 – 1884	1857 – 1858	57 – 58
Mercer	1791 – 1866	1858	67
Tschermak	1836 – 1927	1860	24
Chancourtois	1820 – 1886	1862	42
Newlands	1837 – 1898	1864 – 1866	27 – 29
Odling	1829 – 1921	1857 – 1868	28 – 39
Meyer	1830 – 1895	1864 – 1868	34 – 38
Hinrichs	1836 – 1923	1867 – 1869	31 – 33
Mendelejew	1834 – 1907	1869 – 1872	35 – 38

**Tab. 7:** Entdecker und Kontributoren des Periodensystems der Elemente.

<sup>267</sup> T. S. Kuhn, *Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen*, Suhrkamp, Frankfurt a. M. 1973, S. 178.

## Schlußbemerkung

Die vorliegende Untersuchung, die sich auf die Entwicklung des Periodensystems bis 1872 konzentriert, schlägt als eine Beschreibung und Bestimmung der Periodensysteme Kombinationen von jeweils mehreren historischen Relationen nahe. Kombinationen der hier in einem Schema zusammengefaßten Relationen können verschiedene Ordnungssysteme konstituieren, darunter auch Periodensysteme. Wie die behandelten Relationen formal dargestellt und kombiniert werden können, wurde nicht behandelt, ein solches Vorhaben dürfte jedoch zumindest bezüglich der Ähnlichkeitsrelation wie gezeigt auf große Schwierigkeiten stoßen.

Zusätzlich sollte zwischen dem periodischen Gesetz bzw. der periodischen Regel und der periodischen Tafel als graphische Repräsentation dieses Gesetzes bzw. der Regel unterschieden werden. Inwieweit das Periodensystem tatsächlich ein Gesetz ist wurde hier nicht geprüft, es sei jedoch in diesem Zusammenhang auf die Ausführungen Eric Scerri<sup>268</sup> verwiesen. Ob eine Anordnung von Elementen in Form einer periodischen Tafel tatsächlich das periodische Gesetz repräsentiert oder nicht kann vordergründig nicht entschieden werden. Häufig fehlt in den Erläuterungen der Kontributoren ein expliziter Hinweis auf die Gesetzmäßigkeit. In diesen Fällen wurde oft versucht auf die Absichten des jeweiligen Autors zu rekurrieren, um diese Frage und die naheliegenden Streitigkeiten um die Priorität der Entdeckung zu entscheiden. In den meist kurzen, theoretischen Abhandlungen jener Zeit finden die An- und Absichten des Autors jedoch zuweilen nur ungenügenden Ausdruck. Noch schwieriger ist eine Bewertung dieser Aussagen. Während Mendelejew geneigt war, die Aussagekraft seines periodischen Systems zu überschätzen, neigten die übrigen Entdecker eher dazu, die Bedeutung ihrer Resultate zu unterschätzen und weitere empirische Daten abzuwarten. Zudem ist die Frage wieviel Einsicht ein Entdecker in seine Entdeckung haben muß offen. Die Absichten der verschiedenen Entdecker sind daher ein denkbar schlechtes Kriterium, um zu entscheiden, ob ein gegebenes System ein Periodensystem oder ein Vorläufer desselben ist. Auch der Rekurs auf die relative Zahl der klassifizierten Elemente führt nicht zu konsistenten Bewertungen. Alternativ sollte man die frühen graphischen Darstellungen des Periodensystems grundsätzlich als Repräsentationen des periodischen Gesetzes gelten lassen und den Begriff des Entdeckers entsprechend weit auslegen, wie dies auch von Willem van Spronsen vorgeschlagen wurde. Es dürfte sich allerdings bei dieser Vorgehensweise kaum rechtfertigen lassen einige Systeme (wie etwa jenes von Lothar Meyer von 1864) auszuschließen weil die Abgrenzung zwischen Periodensystemen und Differenzen-

---

<sup>268</sup> Eric R. Scerri, *Has the Periodic Table been Successfully Axiomatized?*, Erkenntnis, **47** (1997) S. 233.

systemen nicht unproblematisch ist.<sup>269</sup> Nebenbei sollte betont werden, daß der Prozeß der Entwicklung des Periodensystems mit den Entdeckern noch keineswegs abgeschlossen war.

Die im 19. Jahrhundert entwickelten Klassifikationssysteme der chemischen Elemente lassen sich in vier Gruppen einteilen:

1. Ähnlichkeitsordnungen, wie die Elektronegativitätsreihe von Berzelius, das Gmelin'sche System oder das System Franklands.
2. Triadensysteme, wie die Systeme Döbereiners und Lenßens und die ersten Systeme von Newlands.
3. Differenzensysteme, wie die Systeme von Dumas und Pettenkofer.
4. Periodensysteme, wie die Systeme von de Chancourtois, Newlands, Odling, Hinrich, Meyer und Mendelejew.

Der historische Weg führt dabei von Ähnlichkeitsordnungen und Triadensystemen gleichermaßen zu Differenzensystemen und von dort zu Periodensystemen, die auch im Bezug auf die kombinierten Relationen die umfassenderen Klassifikationssysteme darstellen. Die minimalen Kombinationen dieser Relationen, die eine Anordnung von Elementen und freien Plätzen in Form eines Periodensystems ermöglichen, sind die drei folgenden:

1. Es ist möglich und wahrscheinlich, daß eine Anordnung der Elemente gemäß einer Ähnlichkeitsrelation und der Atomgewichtsdifferenzen einer Anordnung in einem Periodensystem äquivalent ist.
2. Eine Anordnung der Elemente gemäß einer Ähnlichkeitsrelation, der Atomgewichtsdifferenzen innerhalb der Gruppen und eine parallele Progression der Atomgewichte der Gruppen derart, daß die Atomgewichtsdifferenzen zwischen benachbarten Gruppen minimal sind, ist einem Periodensystem äquivalent.
3. Eine Anordnung der Elemente gemäß einer Ähnlichkeitsrelation, der Atomgewichtsdifferenzen innerhalb der Gruppen und der Hauptvalenz der Gruppen ist einem Periodensystem äquivalent.

Zu diesen Kombinationen können weitere Relationen hinzugefügt werden und statt der Atomgewichte kann die Kernladungszahl eingefügt werden. Es erscheint daher gerechtfertigt von Periodensystemen im Plural zu sprechen, von denen einige allein chemische Relationen kombinieren, während andere eher physikalisch konstituiert sind. Anstatt von einer Reduktion des Periodensystems durch die Physik zu sprechen könnte man daher auch ein fruchtbares Nebeneinander von chemischen und physikalischen Konzepten des Periodensystems annehmen, deren verschiedene Komponenten von den Wissenschaftlern je nach Zweckmäßigkeit und Bedarf, also nach ökonomischen und pragmatischen Kriterien kombiniert werden, ohne Rücksicht auf ihre chemische oder physikalische Herkunft, aber gestützt auf den Glauben an die Einheit der Wissenschaft.

---

<sup>269</sup> J. W. van Spronsen, *The Periodic System of Chemical Elements*, Elsevier, Amsterdam 1969, S. 125f.

## Übersicht: Konstitutionsschema des Periodensystems

### 1. Bausteine

- a) Elemente
- b) Freie Plätze
- c) Subatomare Struktur, Kernladung und Elektronen

### 2. Gruppen und Relationen zwischen Elementen

- a) Atom- bzw. Äquivalentgewichte
- b) Ähnlichkeit
- c) Mittelwertrelation dreier Atomgewichte (Triadensysteme)
- d) Regelmäßigkeiten in den Atomgewichtsdifferenzen (Differenzensysteme)
- e) Ordnungs- bzw. Kernladungszahlen

### 3. Relationen zwischen Gruppen von Elementen

- a) Stöchiometrische Verhältnisse, Bindung und Valenz
- b) parallele Atomgewichtsdifferenzen

Das Konstitutionsschema als eine Beschreibung des Periodensystems gibt somit eine – wenn auch sehr unscharfe – Antwort auf die Frage, was ein Periodensystem sei. In dieser Hinsicht ist es sicherlich eine Alternative zur Axiomatisierung des Periodensystems.

# Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

## Tabellen

- S. 36 **Tab. 1:** Atomgewichte von Jean-Baptiste Dumas im Vergleich mit heutigen Werten.
- S. 52 **Tab. 2:** Aspekte der Ähnlichkeit bei Leopold Gmelin 1843.
- S. 53 **Tab. 3:** Versuch einer Klassifikation der Elemente nach Gmelin mit einer anhand seines Handbuches rekonstruierten Ähnlichkeitsrelation.
- S. 63 **Tab. 4:** Elementgruppen Josiah Parson Cookes nach J.-B. Dumas.
- S. 68 **Tab. 5:** Vergleich von Gustav Tschermaks Werten für  $\alpha$  mit modernen Atomradien.
- S. 74 **Tab. 6:** Ordnungszahlen der Elemente nach Newlands.
- S. 84 **Tab. 7:** Entdecker und Kontributoren des Periodensystems der Elemente.

## Abbildungen

- S. 29 **Abb. 1:** Schmelzpunkte der Elemente.
- S. 50 **Abb. 2:** Das System der Elemente von Leopold Gmelin von 1843.
- S. 56 **Abb. 3:** Das Schema der Platingruppe von Carl Alexander Martius.
- S. 56 **Abb. 4:** Das Schema von Henry Sainte-Claire Deville und H. Debray.
- S. 61 **Abb. 5:** Das Triadensystem von Ernst Lenßen aus dem Jahre 1857.
- S. 63 **Abb. 6:** Atomgewichtsdifferenzen in den Gruppen nach A. Strecker.
- S. 66 **Abb. 7:** Die Reihe der Erdalkalimetalle nach Gustav Tschermak.
- S. 66 **Abb. 8:** Tschermaks System von 1860.
- S. 67 **Abb. 9:** Der Wert  $\alpha$  in den Horizontalreihen von Tschermaks System.
- S. 69 **Abb. 10:** Das Schema der Atomgewichtsdifferenzen von L. Meyer von 1864.
- S. 82 **Abb. 11:** Atomgewicht und Valenz bei William Odling.
- S. 83 **Abb. 12:** Atomgewichtsdifferenzen der Elemente nach J.-B. Dumas.

## Literaturverzeichnis

- Anschütz, Richard, *August Kekulé*, Verlag Chemie, Berlin 1929.
- Avogadro, Amedeo, Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons, *Journal de physique*, **73** (1811) S. 58 – 76.
- Avogadro, Amedeo, Mémoire sur les masses relatives des corps simples, ou densités présumées de leurs gaz, etc., *Journal de physique*, **78** (1814) S. 131 – 156.
- Avogadro, Amedeo, Nouvelles considérations sur la théorie des proportions déterminées dans les combinaisons, et sur la détermination des masses des molécules des corps, *Memorie della Reale Accademia delle scienze*, **26** (1821) S. 1 – 162.
- Bachelard, Gaston, *Epistemologie*, Ullstein, Frankfurt a. M. 1974.
- Bachelard, Gaston, *Die Bildung des wissenschaftlichen Geistes*, Suhrkamp, Frankfurt a. M. 1987.
- Bahr, Johann Friedrich, Ueber das muthmasslich neue Metall Aridium, *Journal für praktische Chemie* **60** (1853) S. 27 – 32.
- Bahr, Johann Friedrich, Ueber ein neues Metalloxyd, *Poggendorffs Annalen der Physik*, **119** (1863) S. 572 - 582.
- Bahr, Johann Friedrich, Ueber die wahrscheinliche Identität des Wasiums mit Thorium, *Annalen der Chemie*, **132** (1864) S. 227 – 233.
- Baumgärtel, Hans, Tschermak, *Dictionary of Scientific Biography*, C. C. Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Vol. XIII, p. 475 – 477.
- Berzelius, Jöns Jacob, *Lehrbuch der Chemie*, 5. Aufl., Arnold'sche Buchhandlung, Dresden 1843, S. 119.
- Broek, A. van den, The Number of Possible Elements and Mendeléeff's "Cubic" Periodic System, *Nature*, **87** (20. July 1911) S. 78.
- Broek, A. van den, Intra-atomic Charge, *Nature*, **92** (27. November 1913) S. 372 – 373.
- Brock, William H., *The Fontana History of Chemistry*, Fontana Press, London 1992.
- Brock, William H., Odling, *Dictionary of Scientific Biography*, C. C. Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Vol. X, S. 178.
- Brodie, B. C., Über das Atomgewicht des Graphit, *Annalen der Chemie*, **114** (1860) S. 22.

- Bunsen, Robert, Ueber Cäsium und Rubidium, *Annalen der Chemie*, **119** (1861) S. 107 – 114.
- Cassirer, Ernst, *Substanzbegriff und Funktionsbegriff*, 7. Unveränderte Auflage, Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt 1994, S. 270.
- Cassebaum, H., Die Stellung der Arbeiten von J. B. Dumas (1800 – 1884) und A. Strecker (1822 – 1871) in der Entwicklung des Periodensystems, *NTM (Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin)*, **8** (1971) S. 46 – 57.
- Crosland, M. P., Avogadro, *Dictionary of Scientific Biography*, C. C. Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Bd. I, S. 346.
- Crosland, Maurice P., *Historical Studies in the Language of Chemistry*, Heinemann Ltd, London 1962.
- Crosland, Maurice P., *The Science of Matter*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam 1992.
- Deville, H. Sainte-Claire und Debray, H., Ueber die Platinmetalle, *Annalen der Chemie*, **114** (1860) S. 78 – 101.
- Döbereiner, J. W., Aus einem Schreiben des Herrn Prof. und Bergrath Döbereiner an den Prof. Gilbert, *Annalen der Physik* (Gilbert), **57** (1817) S. 435 – 438.
- Döbereiner, J. W., Versuch zu einer Gruppierung der elementaren Stoffe nach ihrer Analogie, *Annalen der Physik* (Poggendorff), **15** (1829) S. 301 – 307.
- Dulong, Pierre-Louis und Petit, Alexis-Thérèse, Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur, *Annales de Chimie et de Physique*, **10** (1819) S. 395 – 413.
- Dumas, Jean-Baptiste, Ueber die Aequivalentgewichte der einfachen Körper, *Annalen der Chemie*, **105** (1858) S. 74 – 108 (aus *Compt. rend.* **45** (1857) S. 709 – 731).
- Dumas, Jean-Baptiste, Ueber die Aequivalentgewichte der einfachen Körper, *Annalen der Chemie*, **109** (1859) S. 376.
- Dumas, Jean-Baptiste, Ueber die Äquivalentgewichte der einfachen Körper, *Annalen der Chemie*, **113** (1860) S. 20 – 36.
- Dumas, Jean-Baptiste, Mémoire sur les équivalents des corps simples, *Compt. rend.*, **47** (1858) 1026 – 1034.
- Engel, Michael, Martius, *Neue Deutsche Biographie*, Herausgegeben von der historischen Kommission bei der Bayrischen Akademie der Wissenschaften, Dunker & Humblot, Bd. 16, Berlin 1990, S. 312 – 313.
- Falbe, J. und Regitz, M. (Hrsg.), *Römpp Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1989.
- Feyerabend, Paul, *Widerstreit und Harmonie*, Passagen Verlag, Wien 1998.

- Frankland, Edward, *Lecture Notes for Chemical Students*, John van Voorst, London 1866.
- Friedel, C. und Ladenburg, A., Ueber das Siliciumchloroform und dessen Derivate, *Annalen der Chemie*, **143** (1867) S. 128.
- Gerhardt, Charles Friedrich, *Traite de Chimie organique*, Firmin-Didot frères, Paris 1854 – 56.
- Gmelin, Leopold, *Handbuch der Chemie*, 4. Auflage, Buchhandlung Karl Winter, Heidelberg 1843, Bd. I.
- Görs, Britta, Chemie und Atomismus im deutschsprachigen Raum (1860 – 1910), *Mitteilungen (Der Gruppe Geschichte der Chemie der GdCh)*, **14** (1998) S. 100 – 114.
- Goodman, D. C., Wollaston, *Dictionary of Scientific Biography*, C. C. Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Bd. XIV, S. 486 – 494.
- Goodman, Nelson, Seven Strictures on Similarity, in: *Problems and Projects*, The Bobbs-Merrill Company Inc., Indianapolis 1972, S. 437 – 447.
- Greenwood, N. N. und Earnshaw, A., *Chemie der Elemente*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- Grossmann, Hermann, Nachruf auf Karl Alexander v. Martius, *Chemiker-Zeitung*, **50** (1920) S. 317f.
- Guerlac, Henry, Lavoisier; in: C. C. Gillispie (Ed. In chief), *Dictionary of Scientific Biography*, Charles Scribner's Sons, New York 1973, Bd. VIII, S. 66 – 91.
- Giunta, Carmen J., J. A. R. Newlands' Classification of the Elements: Periodicity, but no System, *Bull. Hist. Chem.* **24** (1999) Page 24.
- Giunta, Carmen J., A Response to Scerri's Commentary, *Bull. Hist. Chem.*, **26**, (2001) Page 130.
- Hanekamp, Gerd, *Protochemie vom Stoff zur Valenz*, Königshausen und Neumann, Würzburg 1997.
- Hartley, Harold, *Studies in the History of Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1971.
- Heilbron, J. L., Moseley, *Dictionary of Scientific Biography*, C. C. Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1976, Vol. IX, S. 542 – 545.
- Hertz, Heinrich, *Die Prinzipien der Mechanik in neuem Zusammenhange dargestellt*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1984.
- Hetteema, H. und Kuipers, T. A. F., The Periodic Table – Its Formalization, Status, and Relation to Atomic Theory, *Erkenntnis*, **28** (1988) S. 387 – 408.
- Hetteema, H. und Kuipers, T. A. F., The Formalisation of the Periodic Table, Balzer, W., Sneed, J. D., Moulines, C. U. (Hrsg.), *Structuralist Knowledge Repräsentation*, Rodopi Verlag, Amsterdam 2000, S. 285 – 305.

- Hofman, A. W., *Liebig und Wöhlers Briefwechsel*, Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig 1888.
- Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1995.
- Ibarra, Andoni und Mormann, Thomas: Theories as Representations, *Poznan Studies in the Philosophy of the Sciences and the Humanities*, **61** (1997) pp. 65 – 93.
- Kant, Immanuel, *Kritik der reinen Vernunft*, Insel Verlag, Wiesbaden 1956.
- Kant, Immanuel, *Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft* (1786), in: *Kant's gesammelte Schriften*, hrsg. von der königlich preußischen Akademie der Wissenschaften, Berlin 1911, 1. Abteilung, Bd. IV.
- Korneck-Heck, Juliana Helena, *Der Karlsruher Chemikerkongreß von 1860*, Magisterarbeit, Stuttgart 1989.
- Krätz, Otto, *Beilstein – Erlenmeyer, Briefe zur Geschichte der chemischen Dokumentation und des chemischen Zeitschriftenwesens*, Werner Fritsch Verlag, München 1972.
- Krätz, Otto, Zur Frühgeschichte des Periodensystems der Elemente, *Reze*, **1** (1972) S. 145 – 166.
- Krätz, Otto, Die Erstisolierung des Protactiniums und seine Bedeutung für die Geschichte des Periodensystems, *Reze* **1** (1972) S. 278ff.
- Kuhn, Thomas S., *Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen*, Suhrkamp, Frankfurt a. M. 1973.
- Lamy, A., Histoire Des Corps Simples. – De l'existence d'un nouveau métal, le thallium, *Comptes rendus*, **54** (1861) S. 1255f.
- Latour, Bruno, *Science in Action*, Harvard University Press, Cambridge (Mass.) 1987.
- Laue, Max von, *Geschichte der Physik*, Ullstein, Frankfurt a. M. 1966.
- Leicester, Henry M., Berzelius, in: *Dictionary of scientific Biography*, Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Bd. II, S. 90 – 97.
- Leicester, Henry M., Dumas, *Dictionary of Scientific Biography*, C. C. Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Bd. IV, S. 242 – 248.
- Lenßen, Ernst, Ueber die Gruppierung der Elemente nach ihrem chemisch-physikalischen Charakter, *Annalen der Chemie*, **103** (1857) S. 121 – 131.
- Lenßen, Ernst, Zur Farbenlehre, *Annalen der Chemie*, **104** (1857) S. 177 – 184.
- Lepsius, B., Strecker, *Allgemeine Deutsche Biographie*, Duncker & Humblot, Leipzig 1893, Bd. 36.
- Liebig, Justus, Poggendorff, Johann Christian und Wöhler, Friedrich, *Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie*, Bd. A – B, Braunschweig 1842.
- Liebig, Justus, Poggendorff, Johann Christian und Wöhler, Friedrich, *Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie*, Supplementband A – C, Braunschweig 1850.

- Margenau, Henry, Methodology of Modern Physics, *Philosophy of Science*, **2** (1935) S. 48 – 72 und 164 – 187.
- Marignac, Jean Charles, Ueber das Aequivalentgewicht des Chlors, *Annalen der Chemie*, **59** (1846) S. 284 – 290.
- Marignac, Jean Charles, Ueber die Atomgewichte der Elemente, *Annalen der Chemie*, Supplement Bd. IV (1865/66) S. 201 – 206.
- Martius, Carl Alexander, Ueber einige Borverbindungen, *Annalen der Chemie*, **109** (1859) S. 79 – 82.
- Martius, Carl Alexander, Über einige Cyanverbindungen der Platinmetalle, *Annalen der Chemie*, **117** (1861) S. 357 – 382.
- Mauskopf, Seymour, Proust, *Dictionary of Scientific Biography*, C. C. Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Bd. XI, S. 166 – 172.
- Mazurs, Edward G., *Graphic Representations of the Periodic System during one hundred Years*, University of Alabama Press, Alabama 1974.
- Meinecke, Johann Ludwig, Ueber die Dichtigkeit der elastisch-flüssigen Körper im Verhältnis zu ihren Stöchiometrischen Werthen, *Journal für Chemie und Physik*, **22** (1818) S. 137.
- Meinecke, Johann Ludwig, Ueber den stöchiometrischen Werth der Körper, als ein Element ihrer Anziehung, *Journal für Chemie und Physik*, **27** (1819) S. 39 – 47.
- Mendelejew, Dimitri, Notiz über die Ausdehnung homologer Flüssigkeiten, *Annalen der Chemie*, **114** (1860) S. 165 – 169.
- Mendelejew, Dimitri, Ueber die Ausdehnung der Flüssigkeiten beim Erwärmen über ihren Siedepunkt, *Annalen der Chemie*, **119** (1861) S. 1 – 11.
- Mendelejew, Dimitri, Ueber die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente, *Zeitschrift für Chemie*, **12** (1869) S. 405.
- Mendelejew, Dimitri, Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente, *Annalen der Chemie*, Supplementband VIII (1872) S. 133 – 229.
- Mendelejew, Dimitri, The Periodic Law of the Chemical Elements, *Journal of the Chemical Society* (London) **55** (1889) S. 634 – 656.
- Meyer, Lothar, *Die Modernen Theorien der Chemie*, 1. Auflage, Maruschke & Behrendt, Breslau 1864.
- Meyer, Lothar, *Die modernen Theorien der Chemie*, 5. Auflage, Verlag von Maruschke & Behrendt, Breslau 1884.
- Moisy, Sigrid von, Martius in München, in Jörg Helbig (Hrsg.), *Brasilianische Reise*, Hirmer Verlag, München 1994.
- Mosley, H., The High-Frequency Spectra of the Elements, *Philosophical Magazine*, **26** (1913) S. 1025 – 1034.
- Newlands, J. A. R., On Relations Among the Equivalents, *Chemical News*, **10**

(20. August 1864) S. 94.

Newlands, J. A. R., On the Law of Octaves, *Chemical News*, **12** (18. Aug. 1865) S. 83.

Unbekannt (über Newlands, J. A. R.), *Proceedings of Societies, Chemical Society, Thursday, March 1.*, *Chemical News*, **13** (March 9, 1866) S. 113 - 114.

Nicklès, J., De la non-existence du wasium comme corps simple, *Comptes rendus*, **57** (1864) S. 740 – 742.

Partington, J. R., *A History of Chemistry*, Macmillan & Co Ltd, London 1964, Vol. IV.

Pettenkofer, Max, *Gelehrte Anzeigen der Akad. der Wissenschaften zu München*, **30** (1850) S. 261.

Pettenkofer, Dr. Max, Ueber die regelmäßigen Abstände der Äquivalentzahlen der sogenannten einfachen Radicale, *Annalen der Chemie* **105** (1858) S. 187 – 202.

Poggendorff, Johann Christian, *Biographisch-Literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften*, Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1863, Bd. I – III.

Primas, Hans, Kann Chemie auf Physik reduziert werden?, *Chemie in unserer Zeit*, **19** (1985) S. 111.

Prout, William, On the Relation Between Specific Gravities of Bodies in the Gaseous State and the Weights of Their Atoms, *Annals of Philosophy*, **7** (1816), S. 111 - 113.

Quine, Willard van Orman, Natural Kinds, in: *Ontological Relativity and other essays*, Columbia University Press, New York 1969, S. 114 – 138.

Rawson, Don, The Process of Discovery: Mendeleev and the Periodic Law, *Annals of Science*, **31** (1974) S. 181 – 204.

Ronge, Grete: Kekulé, *Neue Deutsche Biographie*, Historische Kommission bei der Bayerischen Akademie der Wissenschaften (Hrsg.), Dunker & Humblot, Berlin 1977, Bd. 11, S. 414 – 424.

Russell, C. A., *The History of Valency*, Leicester University Press, Oxford 1971.

Scerri, Eric R., Has the Periodic Table been Successfully Axiomatized?, *Erkenntnis*, **47** (1997) S. 229 – 243.

Scerri, Eric R., A Philosophical Commentary on Giunta's Critique of Newlands Classification of the Elements, *Bull. Hist. Chem.*, **26**, (2001) Page 124.

Schafarik, Adalbert, Ueber einige Vanadinverbindungen und die Stellung des Vanadins im Systeme, *Annalen der Chemie*, **109** (1859) S. 84 – 100.

Schelling, Friedrich Wilhelm Joseph von, *Ideen zu einer Philosophie der Natur*, 2. Verbesserte Auflage, Krüll, Landshut 1803.

Schiff, Hugo, Untersuchungen über die Oxyde des Wismuths, *Annalen der Chemie*, **119** (1861) S. 331 – 347.

- Schummer, Joachim, Towards a Philosophy of Chemistry, *Journal for General Philosophy of Science*, **28** (1997) S. 307 – 336.
- Schweigger, Johann Salomo Christoph, Über Weltmagnetismus u. Weltharmonie, *Journal für Chemie und Physik*, **10** (1814) S. 1 – 90.
- Schweigger, Johann Salomo Christoph, Ueber stöchiometrische Scalen überhaupt und insbesondere über Döbereiners und Meineckes neuere, auf diesen Gegenstand sich beziehende Schriften, *Journal für Chemie und Physik* (Schweigger), **15** (1815) S. 499.
- Snelders, H. A. M.: Richter, *Dictionary of Scientific Biography*, C. C. Gillispie (Ed. In Chief), Charles Scribner's Sons, New York 1975, Bd. XI, S. 434 – 438.
- Spronsen, Johannes Willem van, *The Periodic System of Chemical Elements*, Elsevier, Amsterdam 1969.
- Spronsen, Johannes Willem van, Hundert Jahre Periodensystem der Elemente, *NTM (Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin)* **6** (1969) S. 13 – 42.
- Stas, Jean, Neue Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, die Atomgewichte und die gegenseitigen Verhältnisse derselben, *Annalen der Chemie*, Supplement Bd. IV (1865/66) S. 168 – 201.
- Strauss, M., Intertheory Relations, in P. Weingartner und G. Zecha (Hrsg.), *Induction, Physics and Ethics*, Reidl, Dordrecht 1970.
- Strecker, Adolph, *Theorien und Experimente zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente*, Vieweg und Sohn, Braunschweig 1859.
- Szabadváry, Ferenc, *History of Analytical Chemistry*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam 1992.
- Thomson, Thomas, On the Daltonian Theory of Definite Proportions in Chemical Combinations, *Annals of Philosophy*, **2** (1813) S. 32.
- Troost, Louis, Untersuchungen über das Zirkonium, *Annalen der Chemie*, **136** (1865) S. 349 – 354.
- Tschemmak, Gustav, Über den Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution und dem relativen Volumen bei flüssigen Verbindungen, *Sitzungsberichte der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Classe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften*, **35** (1859, 7. Sitzung, 3. März 1859) S. 18 – 62.
- Tschemmak, Gustav, *Untersuchungen über das Volumgesetz flüssiger chemischer Verbindungen*, *Annalen der Chemie*, **112** (1859) S. 129 – 146 und **114** (1860) S. 25 – 34.
- Tversky, Amos, Features of Similarity, *Psychological Review*, **84** (1977) S. 327 – 352.
- Ullgren, Clemens, Aridium, ein wahrscheinlich neues Metall, *Annalen der Chemie*, **76** (1850) S. 239.

Welsch, Fritz, Die Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft und ihre Bedeutung für die Entwicklung der Chemie (1867 – 1892), *NTM (Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin)*, **10** (1967) S. 107 – 117.

Wurzer, Ferdinand, Auszug eines Briefes vom Hofrath Wurzer, Prof. der Chemie in Marburg, *Annalen der Physik (Gilbert)*, **56** (1817) S. 331 – 335.

# Anhang

## Das System von Edward Frankland 1866

Monads.	Dyads.	Triads.	Tetrads.	Pentads.	Hexads.
1 <sup>st</sup> Section. <i>Hydrogen.</i>	1 <sup>st</sup> Section. <i>Oxygen.</i>	1 <sup>st</sup> Section. <i>Boron.</i>	1 <sup>st</sup> Section. <i>Carbon.</i> <i>Silicon.</i>	1 <sup>st</sup> Section. <i>Nitrogen.</i> <i>Phosphorous.</i>	1 <sup>st</sup> Section. <i>Sulphur.</i> <i>Selenium.</i>
2 <sup>nd</sup> Section. <i>Fluorine.</i> <i>Chlorine.</i> <i>Bromine.</i> <i>Iodine.</i>	2 <sup>nd</sup> Section. Barium. Strontium. Calcium. Magnesium. Zinc.	2 <sup>nd</sup> Section. Gold.	Tin. Titanium. 2 <sup>nd</sup> Section. Thorium. Niobium. Tantalum. Zirconium. Aluminium.	Arsenic. Antimony. Bismuth.	<i>Tellurium.</i> 2 <sup>nd</sup> Section. Tungsten. Vanadium. Molybdenum.
3 <sup>rd</sup> Section. Caesium. Rubidium. Potassium. Sodium. Lithium.	3 <sup>rd</sup> Section. Didymium. Lanthanium. Yttrium. Glucinium.		3 <sup>rd</sup> Section. Platinum. Palladium.		3 <sup>rd</sup> Section. Osmium. Iridium. Ruthenium. Rhodium.
4 <sup>th</sup> Section. Thallium. Silver.	4 <sup>th</sup> Section. Cadmium. Mercury. Copper.		4 <sup>th</sup> Section. Lead.		4 <sup>th</sup> Section. Chromium. Manganese. Iron. Cobalt. Nickel. Uranium. Cerium.

Franklands System von 1866<sup>270</sup>, indem er, wie er selbst beschreibt, drei verschiedene Einteilungen der Elemente miteinander verbindet. Die 61 Elemente sind nach chemischer Ähnlichkeit in Gruppen zusammengefaßt, Nichtmetalle erscheinen in roter Schrift, stark elektronegative Elemente zusätzlich kursiv. Ferner ordnet er die Gruppen nach Wertigkeit (wobei die Einordnung des Bor unabhängig von Kohlenstoff und Silizium bemerkenswert ist) und innerhalb der einzelnen Abteilungen auch nach Atomgewicht.

<sup>270</sup> Edward Frankland, Lecture Notes for Chemical Students, John van Voorst, London 1866, S. 32.

## Die Systeme von John Newlands

		Triad.				
		Lowest term.	Mean.	Highest term.		
I.	Li 7	+17 = Mg 24	Zn 65	Cd 112		
II.	B 11			Au 196		
III.	C 12	+16 = Si 28		Sn 118		
IV.	N 14	+17 = P 31	As 75	Sb 122	+88 = Bi 210	
V.	O 16	+16 = S 32	Se 79.5	Te 129	+70 = Os 199	
VI.	F 19	+16.5 = Cl 35.5	Br 80	I 127		
VII.	Li 7	+16 = Na 23	+16 = K 39	Rb 85	Cs 133	+70 = Tl 203
VIII.	Li 7	+17 = Mg 24	+16 = Ca 40	Sr 87.5	Ba 137	+70 = Pb 207
IX.			Mo 96	V 137	W 184	
X.			Pd 106.5		Pt 197	

Triadensystem von Newlands 1864.<sup>271</sup>

		No.	.	No		No.		No.		No.	
Group	a.	N	6	P	13	As	26	Sb	40	Bi	54
"	b.	O	7	S	14	Se	27	Te	41	Os	50
"	c.	Fl	8	Cl	15	Br	28	I	42	--	
"	d.	Na	9	K	16	Rb	29	Cs	43	Tl	52
"	e.	Mg	10	Ca	17	Sr	30	Ba	44	Pb	53

Periodensystem von Newlands 1864.<sup>272</sup>

No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.
H 1	F 8	Cl 15	Co & Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Ca 44	Tl 51
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 25	Sr 31	Bd [sic-Cd] 38	Ba & V 45	Pb 54
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 24	Ce & La 33	U 40	Ta 46	Th 56
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Hg 52
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di & Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro & Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51

"Law of Octaves". Periodensystem von Newlands 1865.<sup>273</sup>

No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.
H 1	F 8	Cl 15	Co & Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Ca 44	Os 51
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 24	Sr 31	Cd 38	Ba & V 45	Hg 52
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 25	Ce & La 33	U 40	Ta 46	Tl 53
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Pb 54
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di & Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro & Ru 35	Te 43	Au 49	Th 56

Periodensystem von Newlands 1866<sup>274</sup>.

<sup>271</sup> Ebenda.

<sup>272</sup> Chemical News Vol. 10, August 20, 1864, pp. 94 – 95, Brief von John A. R. Newlands vom August 8 an den Herausgeber.

<sup>273</sup> Chemical News Vol. 12, Aug. 18, 1865, p. 83. Brief von John A. R. Newlands, F.C.S. Laboratory, 19, Great St. Helen's, E.C., August 8, 1865. an den Herausgeber.

## Periodensysteme von Dimitri Mendelejew

			K = 39	Rb = 85	Cs = 133	--	--
			Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137	--	--
			--	?Yt = 88?	?Di = 138?	Er = 178?	--
			Ti = 48?	Zr = 99	Ce = 140	?La = 180?	Th = 231
			V = 51	Nb = 94	--	Ta = 182	--
			Cr = 52	Mo = 96	--	W = 184	U = 240
			Mn = 55	--	--	--	--
			Fe = 56	Ru = 104	--	Os = 195?	--
			Co = 59	Rh = 104	--	Ir = 197	--
			Ni = 59	Pd = 106	--	Pt = 198?	--
Typische Elemente			Cu = 63	Ag = 108	--	Au = 199?	--
H = 1	Li = 7	Na = 23	Zn = 65	Cd = 112	--	Hg = 200	--
	Be = 9,4	Mg = 24	--	In = 113	--	Tl = 204	--
	B = 11	Al = 27,3	--	Sn = 118	--	Pb = 207	--
	C = 12	Si = 28	--	Sb = 122	--	Bi = 208	--
	N = 14	P = 31	As = 75	Te = 125?	--	--	--
	O = 16	S = 32	Se = 78	J = 127	--	--	--
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	--	--	--	--

Die „periodische Gesetzmäßigkeit“, wie sie Dimitri Mendeleev 1869<sup>275</sup> veröffentlichte.

Reihen	Gruppe I. - R <sup>2</sup> O	Gruppe II. - RO	Gruppe III. - R <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Gruppe IV. RH <sup>4</sup> RO <sup>2</sup>	Gruppe V. RH <sup>3</sup> R <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	Gruppe VI. RH <sup>2</sup> RO <sup>3</sup>	Gruppe VII. RH R <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	Gruppe VIII. - RO <sup>4</sup>
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 = 27,3	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 = 59 Ni = 59, Cu = 63
5	(Cu = 63)	Zn = 65	- = 68	- = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	- = 100	Ru=104, Rh=104 Pd=106, Ag=108
7	Ag = 108	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 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	-	- - - -

Die „periodische Gesetzmäßigkeit“, wie sie Dimitri Mendeleev 1872<sup>276</sup> veröffentlichte.

<sup>274</sup> Proceedings of Societies, Chemical Society, Thursday, March 1., Chemical News, **13** (1866) S. 113.

<sup>275</sup> Dimitri Mendelejew, Zeitschrift für Chemie, **12** (1869) 405f.

<sup>276</sup> Dimitri Mendelejew, *Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente*, Annalen der Chemie, Supplementband VIII 1872 S. 149.

## Modernes Langperiodensystem

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rd	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

## Modernes Langperiodensystem

1																	2	
3	4											5	6	7	8	9	10	
11	12											13	14	15	16	17	18	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
87	88	89																
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		

## Elementnummern im Periodensystem