

Elemente mit System

Das Periodensystem entwickelte sich im Wechselspiel von Chemie und Physik.

Helge Kragh

Periodische Gesetzmässigkeit der Elemente nach Mendeleieff

Reihen	Gruppe I R ² O	Gruppe II RO	Gruppe III R ² O ³	Gruppe IV RH ⁴ RO ²	Gruppe V RH ³ R ² O ⁵	Gruppe VI RH ² RO ³	Gruppe VII RH R ² O ⁷	Gruppe VIII RO ⁴
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	Sc=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59 Ni=59, Cu=63
5	(Cu=63)	Zn=65	Ga=68	--=72	As=75	Se=79	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	Ce=137	La=139	--	Di=145?	--	-- -- --
9	(-)	--	--	--	--	--	--	-- -- --
10	-- 165	-- 169	Er=170	--173	Ta=182	W=184	--	Pt=194, Os=195(?) Ir=193, Au=196
11	(Au=196)	Hg=200	Tl=204	Pb=208	Bi=210	--	--	-- -- --
12	--	--	--	Th=231	--	U=240	--	-- -- --

Diese älteste bekannte Wandtafel mit dem Periodensystem der Elemente stammt von 1885. Daher fehlt Germanium mit Atommasse 72, das erst ein Jahr später entdeckt wurde.

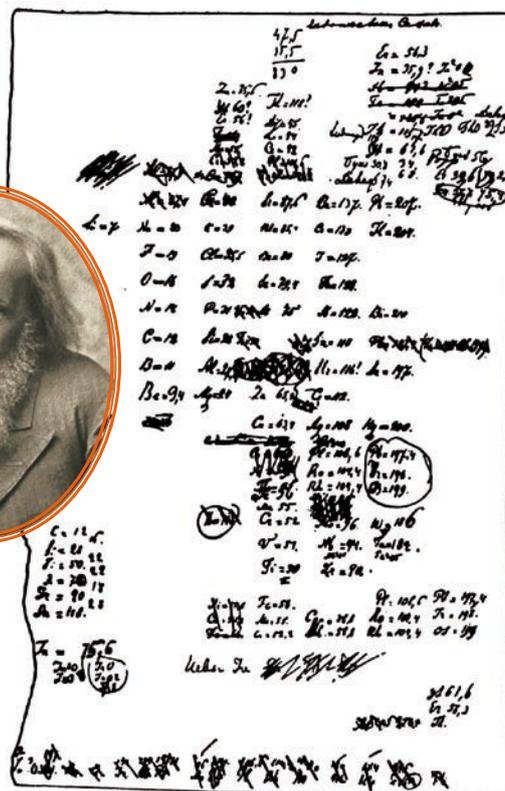
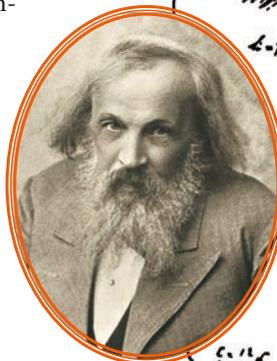
Vor 150 Jahren brachte der russische Chemiker Dimitrij Iwanowitsch Mendelejew Ordnung in die Vielzahl der Elemente, indem er diese nach ihrem Atomgewicht und ähnlichen chemischen Eigenschaften gruppierte. Das daraus resultierende Periodensystem erwies sich als grundlegendes Instrument der Chemie, das sich schließlich quantenphysikalisch erklären ließ.

Im Frühjahr 1869 präsentierte der 34-jährige Mendelejew der neu gegründeten Russischen Chemischen Gesellschaft seine erste Version einer Tabelle, die wir heute als Periodensystem kennen. Seine Klassifizierung von damals 63 chemischen Elementen gab der anorganischen Chemie eine solide Grundlage und brachte Ordnung in die verwirrende Menge der experimentellen Daten. Gleichzeitig sagte sie die Existenz mehrerer damals noch unbekannter Elemente voraus und erwies sich damit als äußerst fruchtbar. Die aktuellen Versionen des Periodensystems mit mittlerweile 118 Elementen stammen direkt von Mendelejews ursprünglicher Tabelle. Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts war das Periodensystem die Domäne

der Chemie, aber als es darum ging zu erklären, warum das System so gut funktioniert, übernahmen Physiker die Führung. Wie sich in den 1920er-Jahren herausstellte, ist das Periodensystem gewissermaßen eine makroskopische Darstellung der inneren Struktur der Atome. So gesehen geht es dabei ebenso sehr um Physik wie um Chemie.

Natürlich setzt das Periodensystem voraus, dass man weiß, was ein chemisches Element ausmacht. Die moderne Auffassung geht auf das späte 18. Jahrhundert und auf den französischen Chemiker Antoine-Laurent Lavoisier zurück, den großen Reformator der Chemie. Lavoisiers Definition eines Elements war insofern empirisch-operativ, als er diese auf Substanzen beschränkte, die sich nicht weiter in noch einfachere Substanzen zerlegen ließen. Auch wenn diese Definition nicht davon abhängt, ob Materie aus Atomen besteht oder nicht, unternahm John Dalton 1808 den wichtigen Schritt, Elemente und Atome miteinander zu verbinden. Für Dalton ist ein Atom die kleinste Einheit eines Elements, d. h. es gibt so viele verschiedene Atome wie es verschiedene Elemente gibt. Darüber hinaus führte er die entscheidende Idee des Atomgewichts

ein – heute spricht man von Atommasse. Damit brachte er die Elemente mit einer messbaren Größe in Verbindung. Ein reines Element ließ sich dadurch als eine Substanz mit einem bestimmten Atomgewicht definieren. Ende der 1850er-Jahre, als sich Daltons Ideen durchgesetzt hatten, war die Bestimmung von Atomgewichten ein wichtiger Bestandteil der Chemie. Auf dieser Grundlage konstruierte Mendelejew sein System der Elemente, ebenso wie der deutsche Chemiker Julius Lothar Meyer, der später im Jahr 1869 und unabhängig von Mendelejew ein grob ähnliches Schema vorschlug. Das Periodensystem hat also zwei Väter, doch Mendelejews System kam zuerst und erwies sich als einflussreicher als das von Meyer.



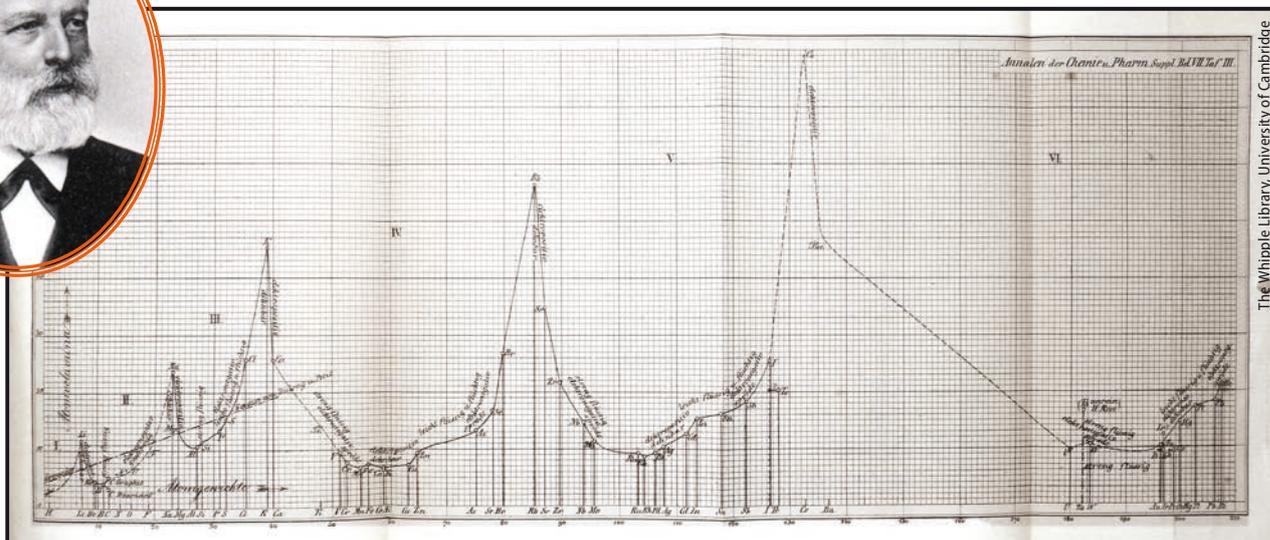
Mendelejews handschriftlicher Entwurf für sein erstes Periodensystem der Elemente

Vorhersagen, Erfolge und Probleme

Spätestens ab Mitte der 1880er-Jahre galt das Periodensystem als unverzichtbarer Schlüssel, um die Elemente und ihre Kombinationen in chemischen Verbindungen zu verstehen. Die Chemiker reagierten vor allem aus zwei Gründen so positiv auf Mendelejews Innovation. Erstens waren damit alle bekannten Elemente in ein zusammenhängendes System gebracht und ein Organisationsprinzip etabliert, das für alle Elemente und ihre Eigenschaften galt. Zweitens und noch wichtiger war die bemerkenswerte Vorhersagekraft dieses Systems. Es prognostizierte nicht nur die Existenz neuer Elemente, die später tatsächlich entdeckt wurden, sondern korrigierte auch das Atomgewicht einiger Elemente. So schätzte man beispielsweise das Atomgewicht von Beryllium auf etwa 14,5. Damit wäre es chemisch äquivalent zu Aluminium und in die entsprechende homologe Reihe zu platzieren gewesen. Mendelejew argumentierte jedoch, dass sein System ein Atomgewicht von nahezu 9 erfordere. Als Experimente um 1880 für Beryllium ein Atomgewicht von 9,1 ermittelten, galt dies als Triumph für Mendelejew.

Er sagte voraus, dass drei Lücken in seinem System unbekanntem Elementen mit

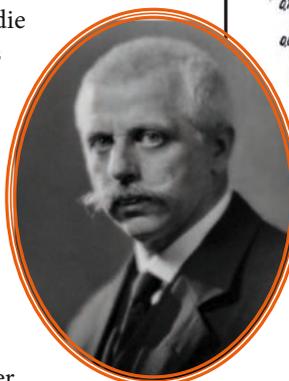
den Ordnungszahlen 44, 68 und 72 entsprechen und damit Bor, Aluminium beziehungsweise Silizium ähneln sollten. Diese drei Elemente wurden nach und nach in der Natur entdeckt: Scandium (1879), Gallium (1875) und Germanium (1886). Ihre Eigenschaften entsprachen den Vorhersagen Mendelejews. Für die meisten Chemiker waren diese und andere erfolgreiche Vorhersagen zweifellos der Beweis für die Richtigkeit des Periodensystems. Allerdings lag Mendelejew an einigen Stellen auch falsch, etwa mit seiner Vorhersage des Elements „Eka-Caesium“ mit einem Atomgewicht von etwa 175 oder mit seiner Vermutung, dass



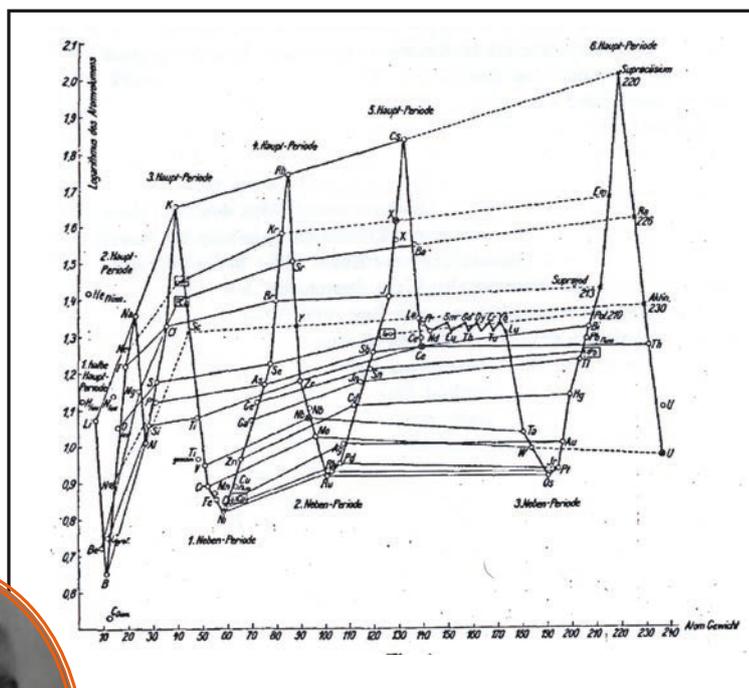
Lothar Meyer veranschaulichte die Periodizität der Elemente, indem er die Atomvolumina gegen die Atomgewichte auftrug.

der Äther der Physik ein chemisches Element viel leichter als Wasserstoff sei.

Trotz der vielen Erfolge sah sich das Periodensystem Ende des 19. Jahrhunderts mit Problemen und Anomalien konfrontiert, die auf Fehler im ursprünglichen System hindeuteten. So folgte aus Mendelejews Tabelle, dass Jod notwendigerweise ein höheres Atomgewicht haben müsste als Tellur. Doch Experimente zeigten das Gegenteil. Auch die unerwartete Entdeckung von Argon im Jahr 1894 sorgte für Aufregung, da es sich als ein einatomiges Gas mit einem Atomgewicht von 39,8 herausstellte. Für das neue Element schien es keinen Platz im Periodensystem zu geben. Das veranlasste Mendelejew zunächst, an der Existenz des Elements Argon zu zweifeln und zu vermuten, dass es sich um dreiatomigen Stickstoff N_3 , handeln könnte. Mit der Entdeckung von Helium und weiteren Edelgasen erwies sich die Sorge um die Gültigkeit des Periodensystems als unbegründet. Nötig war nur die Erweiterung des ursprünglichen Systems um die neue Gruppe der Edelgase. Allerdings blieb ein Problem bestehen: Das Atomgewicht von Argon lag zwischen Kalium (39,1) und Kalzium (40,1). War das Atomgewicht vielleicht doch nicht der richtige Ordnungsparameter?



1911 veröffentlichte der deutsch-schweizerische Chemiker Emil Baur eine semilogarithmische Version von Lothar Meyers Periodensystem, die eine detaillierte Darstellung der Seltenerdgruppe zeigte.



Frühe Erklärungsversuche

Für Mendelejew und die meisten Chemiker war das Periodensystem der Elemente in erster Linie ein empirisches Gesetz, das keiner weiteren Erklärung bedurfte, etwa durch den Aufbau der Atome. Mendelejew leugnete ausdrücklich, dass Atome aus noch kleineren Teilchen aufgebaut sein könnten. Doch einige Chemiker fragten sich, warum bestimmte Atomgewichte existierten, andere jedoch fehlten. Die Elemente in der ersten Periode haben beispielsweise Atomgewichte von etwa 7 (Li), 9 (Be), 11 (B), 12 (C), 16 (O) und 19 (F). Doch warum gab es keine Elemente mit Atomgewichten nahe 8, 10, 13 oder 15?

Während Mendelejew solche Fragen als Unsinn abtat, spekulierten andere Chemiker, dass alle Atome Zusammenballungen sehr viel kleinerer Teilchen sein könnten, entweder Wasserstoffatome oder noch kleinere Teilchen. Zu dieser Gruppe von Chemikern gehörten William Crookes in London, Julius Thomsen in Kopenhagen und auch Lothar Meyer in Tübingen, der davon ausging, dass sich das Periodensystem durch den Aufbau der Atome erklären lassen sollte. Die zumeist vagen und eher qualitativen Vorschläge stießen aber nicht auf die Zustimmung der Mehrheit der Chemiker. Erst mit J. J. Thomsons Entdeckung des Elektrons im Jahr 1897 ließ sich eine quantitative Theorie entwickeln, dann allerdings von einem Physiker und nicht von einem Chemiker.

In Thomsons Modell von 1904 bestehen die Atome aus einer großen Zahl negativ geladener Elektronen, die sich innerhalb einer positiv geladenen masselosen Kugel auf Kreisbahnen bewegen. Auf Grundlage dieser Vorstellung führte Thomsen komplexe Berechnungen durch, um die stabilen Elektronenkonfigurationen zu finden, wie er sie bei den

realen Atomen vermutete. Auf diese Weise gelangte er zu Konfigurationen, die eine auffallend ähnliche Periodizität wie Mendelejews System zeigten. Oder wie es die Chemikerin Ida Freund 1904 optimistisch schrieb: Thomsons Theorie liefere „eine Erklärung für die im periodischen Gesetz verankerten empirischen Beziehungen zwischen Atomgewicht und atomaren Eigenschaften“. Nach Thomsons Modell waren die chemischen Eigenschaften der Elemente mit bestimmten Anordnungen der Elektronen verbunden, die den chemischen Gruppen entsprachen und diese erklären sollten. Allerdings assoziierte er die Gruppen mit inneren Elektronenstrukturen und nicht, wie in späteren Theorien, mit den Elektronen auf den äußersten Schalen, den Valenzelektronen. Thomsons mutiger Versuch, das Periodensystem zu erklären, blieb letztlich skizzenhaft und baute zudem auf einem falschen Atommodell auf, das nur weniger als ein Jahrzehnt überlebte. Dennoch war es der erste Versuch dieser Art und verdient schon deshalb einen Platz in der Geschichte der Wissenschaft.

Das Rutherfordsche Atommodell und seine Folgen

1896 entdeckte Antoine Henri Becquerel die Radioaktivität. Die Erkenntnis, dass der radioaktive Zerfall die Instabilität bestimmter Elemente implizierte, führte zu Problemen für das damalige Verständnis von Elementen und ihrer Klassifizierung. Auch hier widersprach Mendelejew und leugnete, dass Radioaktivität eine atomare Eigenschaft sei und dass sich Radium und andere schwere Elemente spontan in andere umwandeln könnten. Dies, so glaubte er, widerspreche der Natur der Elemente, auf denen das periodische Gesetz beruhe. Ein damit verbundenes Problem war die

verwirrende Anzahl radioaktiver Substanzen in den Zerfallsreihen von Uran, Thorium und Actinium. Einige dieser Substanzen ließen sich chemisch nicht von anderen Elementen separieren, zeigten aber auch Unterschiede, ohne einen eigenen Eintrag im Periodensystem zu haben.

Im Jahr 1910 schlug der englische Chemiker Frederic Soddy vor, dass es verschiedene Arten desselben Elements gab, die sich durch ihr Atomgewicht unterschieden. Dieser Vorschlag war radikal, da er gegen das etablierte chemische Prinzip verstieß, dass jede Menge eines Elements das gleiche Atomgewicht besitzt. Soddy selbst gab zu, dass sein Vorschlag „in direkter Opposition zum Prinzip des periodischen Gesetzes“ war. Drei Jahre später prägte er das Wort „Isotop“, das er nun mit Ernest Rutherfords Hypothese eines Atomkerns in Verbindung brachte.

Um 1915 hatten viele Physiker aufgrund von Rutherford und Niels Bohr auf das neue Bild des Atoms umgeschwenkt, einschließlich der Idee, dass die Atomzahl, wie sie durch die Kernladung vorgegeben ist, der bestimmende Parameter eines Elements war. Da zwei Isotope die gleiche Ordnungszahl haben, nehmen sie trotz unterschiedlicher Atomgewichte die gleiche Position im Periodensystem ein. Weil die Elektronenkonfiguration nur von der Kernladung abhängt, haben sie die gleichen chemischen Eigenschaften. Das Konzept der Ordnungszahl erhielt eine überzeugende Bestätigung durch die von Henry Moseley entwickelten röntgenspektroskopischen Messungen, die auch das Rutherford-Bohr-Modell des Atoms nachhaltig stützten. Moseleys Methode war von besonderer Bedeutung, da sie zu einer neuen Interpretation der Natur des Systems von Mendelejew führte.

Bohrs Theorie des Periodensystems

Bereits in seiner Atomtheorie von 1913 schlug Bohr Elektronenkonfigurationen für die leichten Elemente vor, die mit dem Periodensystem korrespondierten. Doch erst in seiner späteren und anspruchsvolleren Theorie entwickelte er eine vollständigere Erklärung auf Grundlage der Prinzipien der „alten“ Quantentheorie. In seinen Arbeiten zwischen 1921 und 1923 charakterisierte er die Bahnen der Elektronen durch ihre Haupt- und Azimutquantenzahlen, als n bzw. k bezeichnet. Geleitet durch das Korrespondenzprinzip, Daten aus der Röntgenspektroskopie und die chemischen Eigenschaften der Elemente ordnete er erstmals allen Elementen von Wasserstoff bis Uran Elektronenkonfigurationen zu. Auf diese Weise konnte er das Periodensystem rekonstruieren, einschließlich der damals kaum verstandenen Gruppe der Metalle der Seltenen Erden, die nach Bohr aus genau 14 Elementen bestand.

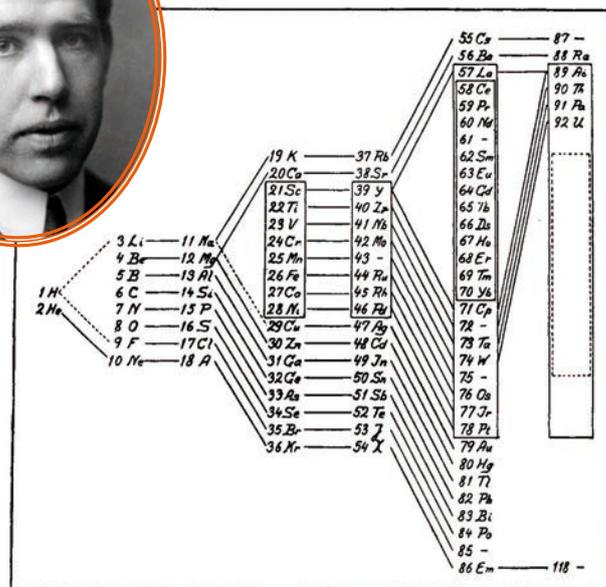
In seinem Nobelpreis-Vortrag von 1922 ging Bohr noch weiter, indem er eine Elektronenkonfiguration des hypothetischen Elements der Ordnungszahl 118 vorschlug. Dieses Element wurde 2006 in Kernreaktionen synthetisiert, 2015 offiziell anerkannt und auf den Namen Oganesson getauft. Bemerkenswert dabei ist, dass seine Elektronenstruktur derjenigen entsprechen soll, die Bohr vor fast einem Jahrhun-

dert vorhergesagt hat. Auch der deutsche Physiker Richard Swinne diskutierte 1925 die mögliche Existenz transuranischer Elemente, indem er Elementen mit Atomzahlen zwischen 92 und 105 Elektronenstrukturen zuordnete.

Bohrs Rekonstruktion des Periodensystems stieß auf große Zustimmung, wenn auch eher unter den Atomphysikern als den Chemikern. Im umstrittenen Fall des damals noch unbekanntes Elements 72 schloss Bohr, dass es chemisch analog zu Zirkonium sein müsse und nicht, wie die meisten Chemiker glaubten, eine Seltene Erde. Inspiriert von Bohrs Vorhersage gelang es den beiden Wissenschaftlern seines Instituts in Kopenhagen, George von Hevesy und Dirk Coster, die charakteristischen Röntgenlinien des Elements in Zirkoniummineralen nachzuweisen. Die Entdeckung von Hafnium, wie das neue Element genannt wurde, galt allgemein als ein Triumph der Bohrschen Theorie. Allerdings stellte sich bald heraus, dass die beeindruckende Theorie nur eine vorläufige Antwort auf die Frage nach der Erklärung des Periodensystems war.

Paulis Ausschließungsprinzip

Obwohl die moderne Interpretation des Periodensystems auf der modernen Quantenmechanik basiert, wie sie hauptsächlich auf Werner Heisenberg und Erwin Schrödinger zurückgeht, lassen sich noch etwas frühere Ursprünge finden. In einer kritischen Revision von Bohrs Theorie klassifiziert der britische Physiker Edmund Stoner 1924 die Energieniveaus in einem Atom durch drei statt zwei Quantenzahlen. Das Ergebnis war ein System von Elektronenkonfigurationen, das vollständiger und feingliedriger als das Bohrsche war. Stoners Theorie regte Wolfgang Pauli zu seiner inzwischen klassischen Arbeit an, die im März 1925 in



In Niels Bohrs Darstellung des Periodensystems von 1922 ist die Position des Elements 72 (Hafnium) noch frei. Das hypothetische Element 118 ist als Teil der Gruppe der Edelgase dargestellt, wobei sich das Symbol für das Element 86 (Em, Emanation) auf einen älteren Namen für Radon (Rn) bezieht.

der Zeitschrift für Physik erschien. Darin führte er sein berühmtes Ausschließungsprinzip ein, für das er nachträglich den Nobelpreis 1945 erhielt.

So, wie wir es heute verstehen, besagt das Ausschließungsprinzip in seiner allgemeinsten Form, dass zwei identische Fermionen nicht den gleichen Quantenzustand einnehmen können. Auf atomare Elektronen angewendet, heißt es, dass es unmöglich ist, dass zwei Elektronen in einem Atom die gleichen Werte der vier Quantenzahlen haben. Eine der Quantenzahlen ist der Spin, der nur die zwei Werte „up“ und „down“ annehmen kann. Im März 1925 war der Spin allerdings noch nicht entdeckt und die Quantenmechanik noch nicht entwickelt. Pauli führte stattdessen die „Zweideutigkeit“ des Elektrons ein, die sich als Vorwegnahme des Spins ansehen lässt.

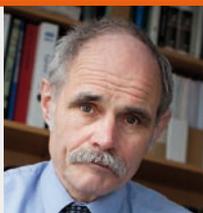
Pauli erklärte auf dieser Grundlage nicht nur die Details des Periodensystems, sondern folgerte auch, dass die maximale Anzahl N von Elementen in einer Periode durch $N = 2n^2$ gegeben ist, mit der Hauptquantenzahl $n = 1, 2, \dots$ bezeichnet. Diese Regel ist als Rydberg-Formel bekannt, zu Ehren des schwedischen Physikers Janne Rydberg. Er hatte 1906 festgestellt, dass sich die Anzahl der Elemente in den Perioden (2, 8, 18 und 32) in dieser Form schreiben lassen. Eine ähnliche Regel hatte Julius Thomsen bereits 1895 aufgestellt, allerdings zu einer Zeit, in der die Gruppe der Edelgase noch unbekannt war.

Mit dem Ausschließungsprinzip und der vollständigen Maschinerie der Quantenmechanik war Mendelejews Periodensystem im Großen und Ganzen grundlegend physikalisch erklärt. Mendelejew, der Begründer des Systems, hätte die Entwicklung nicht begrüßt, denn für ihn war und blieb das Periodensystem ein unabhängiges und nicht reduzierbares Gesetz der Chemie.

Weiterführende Lektüre

- *M. Kaji, H. Kragh und G. Palo (Hrsg.), Early Responses to the Periodic System, Oxford University Press, Oxford (2015)*
- *H. Kragh, Niels Bohr and the Quantum Atom, Oxford University Press, Oxford (2012)*
- *E. Scerri, The Periodic Table, Oxford University Press, Oxford (2007)*
- *J. W. van Spronsen, The Periodic System of Chemical Elements, Elsevier, Amsterdam (1969)*

Der Autor



Helge Kragh war ab 1995 Professor für Wissenschaftsgeschichte an der Universität Oslo in Norwegen und von 1997 bis 2015 an der Universität Aarhus in Dänemark. Seitdem ist er als Emeritus am Niels-Bohr-Institut in Kopenhagen tätig. Er ist Mitglied der Royal Danish Academy of Sciences and

Letters. Kraghs Forschungsgebiete umfassen die Geschichte der physikalischen Wissenschaften ab etwa 1800, einschließlich der theoretischen Physik, Chemie und Astronomie. Ein Großteil seiner Arbeit konzentriert sich auf die Geschichte der Kosmologie.

Prof. Dr. Helge Kragh, Niels-Bohr-Institut, Blegdamsvej 17, 2100 Kopenhagen, Dänemark

Instrumente und Komponenten für wissenschaftliche Anwendungen

Profitieren Sie von unserer Erfahrung



Kymera 328i – Der Spektrograph von UV bis SWIR

Die intelligente und modulare Plattform für physikalische und Life Science-Anwendungen

- Adaptive Fokustechnologie
- Höchste spektrale Auflösung mit TrueRes
- Hohe Lichtstärke



OptiCool für Experimente bei 1,7 K und 7 T

Optischer Kryostat mit geschlossenem Heliumkreislauf und hoher mechanischer Stabilität für Ihre Tieftemperatur-Experimente

- Geringe Schwingungsamplituden
- Kryogenfreier Betrieb spart Kosten
- Einfache Bedienung per Software
- Großer Probenraum



Besuchen Sie uns auf der DPG-Tagung in Regensburg im Foyer des Audimax