

Mendelejev og det periodiske systems tidlige historie

Helge Kragh, Niels Bohr Institutet, Københavns Universitet

Det 150 år gamle periodiske system er ordnet efter grundstoffernes atomnumre og gengiver den måde, atomernes elektroner er arrangeret på. Men for at forstå systemets tidlige historie, der her skitseres indtil omkring 1905, må vi se bort fra den moderne viden. Vi må borttænke begreber som atomnummer, isotopi og elektronstruktur, og kun tænke på de begreber, man kendte til i slutningen af 1800-tallet.

1869, *annus mirabilis*

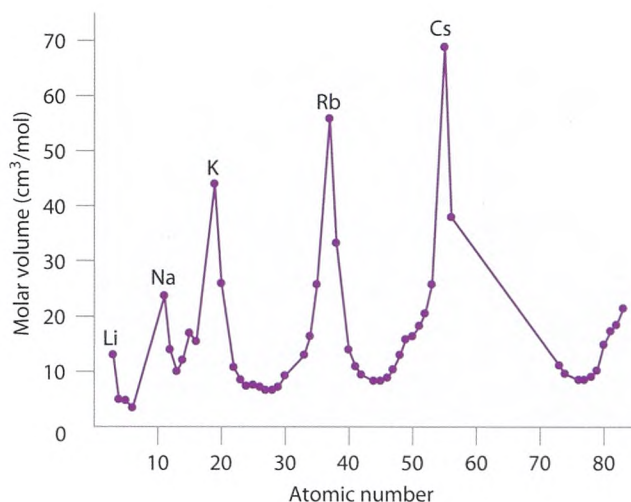
Det periodiske system tilskrives i sin udviklede form den russiske kemiker Dmitrij Mendelejev og hans tyske kollega Lothar Meyer, der uafhængigt af hinanden indførte systemet i 1869. Selv om Meyers version ikke havde samme gennemslagskraft som Mendelejevs, og heller ikke samme videnskabelige potentiale, var det et vigtigt bidrag til forståelsen af grundstoffernes slægtskabsforhold. Meyer fokuserede på grundstofatomernes relative størrelse, som han angav ved deres atomvolumen givet ved forholdet mellem et grundstofs atomvægt og dets densitet. Ved at plote atomvolumen mod atomvægt fremgik det tydeligt, at grundstofferne var delt i forskellige grupper og perioder. For eksempel havde alle alkalimetallerne et meget højt atomvolumen, sådan at kaliums volumen var væsentligt større end det tungere calciums.



Figur 1. Dmitrij Ivanovich Mendelejev (1835–1907).

Mendelejev var i slutningen af 1860'erne professor i teknisk kemi ved universitetet i St. Petersburg, hvor han forberedte en stor lærebog i almen kemi. Førsteudgaven udkom på russisk i 1869 som *Osnovy Khimii* (Kemiens Grundlag), og den blev senere oversat til flere sprog, på engelsk som *Principles of Chemistry*. Det var i forbindelse med udarbejdelsen af sin bog, at den 35-årige Mendelejev formulerede sin første version af det periodiske system, nemlig i et håndskrevet manuskript dateret 17. februar 1869. Måneden derefter blev det præsenteret ved et møde i det nyligt oprettede Russiske Selskab for Fysik og Kemi, og senere på året optrådte systemet på tryk i form af tidsskriftartikler på russisk og tysk. Omkring ti år senere havde det vundet international anerkendelse som et uundværligt fundament

for den almene og systematiske kemi. Herhjemme blev systemet først diskuteret i en artikel fra 1880 skrevet af kemikeren Odin Christensen.



Figur 2. En moderne gengivelse af Meyers kurve, men her med atomernes rumfang plottet mod deres atomnummer og ikke deres atomvægt.

Det må understreges, at hele grundlaget for det periodiske system, uanset om det var i Meyers eller Mendelejevs version, var de eksperimentelt bestemte atomvægte, der fungerede som en definition på et grundstof. Hvis to grundstoffer havde forskellig atomvægt, men ellers helt samme fysiske og kemiske egenskaber, ja så måtte grundstofferne være forskellige. Mendelejev forkastede (i modsætning til Meyer) enhver tanke om, at atomet selv kunne være sammensat og have en indre struktur. For ham var der tale om en empirisk korrelation af uafhængige grundstoffers egenskaber med deres atomvægte, og korrelationen var af en sådan art, at den var irreducibel. Han foretrak at tale om den periodiske lov for derved at understrege, at den havde status af en naturlov. Om end Mendelejev formulerede sin lov eller tabel på flere forskellige måder, forblev han overbevist om, at der ikke var nogen dybere forklaring på grundstofferne og deres atomvægte.

Forudsigelser

Når Mendelejevs system så hurtigt blev anerkendt, skyldtes det dels den orden og det overblik, det bragte over de dengang 60 kendte grundstoffer. Men det skyldtes i endnu højere grad systemets evne til at korrigere atomvægte for kendte grundstoffer og forudsige

eksistensen af nye. Det blev omkring 1870 almindeligt antaget, at beryllium var trivalent og homologt med aluminium, samt at dets atomvægt var 14,6. Dette stemte imidlertid ikke med Mendelejevs system, efter hvilket beryllium måtte være divalent som magnesium og have en atomvægt lidt over 9. Præcise målinger i 1885 viste, at Mendelejev havde ganske ret – atomvægten er 9,01 – hvilket selvsagt var en triumf for hans system. En endnu større triumf var opdagelsen af nye grundstoffer svarende til de ubesatte pladser i det periodiske system.

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ

		Tl = 50	Zr = 90	? = 180.	
		V = 51	Nb = 94	Ta = 182	
		Cr = 52	Mo = 96	W = 186.	
		Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4.	
		Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198	
		Ni = 59	Pd = 106,6	Os = 199.	
H = 1		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200	
Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112		
B = 11	Al = 27,4	? = 68	U = 116	Au = 197?	
C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118		
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?	
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?		
F = 19	Cl = 35	Br = 80	I = 127		
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Д. Менделѣевъ

Figur 3. Den første trykte version af Mendelejevs system fra første nummer af tidsskriftet fra det Russiske Selskab for Fysik og Kemi.

Allerede i 1871 påpegede Mendelejev, at der måtte eksistere hidtil ukendte grundstoffer, som i kemisk og fysisk henseende var analoge til aluminium, silicium og bor. Med et præfiks hentet fra sanskrit benævnte han de tre hypotetiske grundstoffer eka-aluminium, eka-silicium og eka-bor. Mendelejevs forudsigelse af disse stoffers fysiske og kemiske egenskaber var forbløffende præcise, sådan som det viste sig, da de blev fundet i naturen og da benævnt hhv. gallium, germanium og scandium. Selv i moderne lærebøger i kemi fremhæves disse eksempler på styrken i Mendelejevs system, mens det sjældent eller aldrig nævnes, at flere af Mendelejevs forudsigelser var aldeles forkerte. Ikke blot forudsagde Mendelejev eka-cæsium med atomvægt på 175, sent i sin karriere hævdede han også, at der måtte findes to nye grundstoffer, der var lettere end brint (se nedenfor). Hvad mere er, selv nogle af hans forudsigelser om galliums egenskaber var forkerte. Mendelejev mente, at det nye metals smeltepunkt måtte ligge mellem smeltepunkterne for indium (115°C) og aluminium (660°C), men faktisk har gallium et smeltepunkt på blot

30°C. Der var omtrent lige så mange af Mendelejevs forudsigelser, der var forkerte, som der var rigtige forudsigelser. Men førstnævnte optræder ikke i de kemiske lærebøger.

Problemer og anomalier

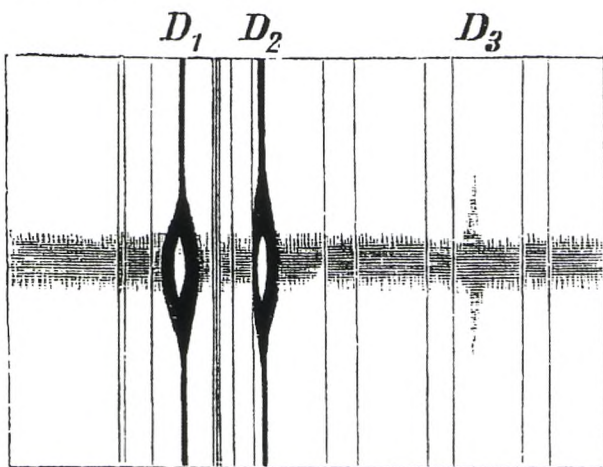
Som videnskabsfilosoffer har påpeget, kan en teori godt overleve og endda være progressiv, selv om den er plaget af alvorlige anomalier, altså uoverensstemmelser mellem teorien og empiriske data. Det var tilfældet med det periodiske problem, der i perioden 1870–1910 var konfronteret med adskillige problemer. Et af dem vedrørte den dårligt definerede gruppe af sjældne jordarter, omtrentligt svarende til vore lanthanider, der noget tilfældigt blev klistret på systemet i stedet for at være integreret i det på naturlig vis. Et andet og mere drilsk problem vedrørte rækkefølgen af grundstofferne iod og tellur, og senere også kalium og argon. Iod er tydeligvis en halogen og må høre til hovedgruppe VII, mens tellur hører til svovlgruppen VI og derfor må komme før iod. Atomvægten for tellur må derfor være mindre end for iod. Irriterende nok antydede eksperimenter, at $A(I) = 127$ og $A(Te) = 128$, i lodret modstrid med det periodiske system. Mendelejevs svar på truslen var at betvivle de eksperimentelt bestemte værdier, sådan som han med held havde gjort med berylliums atomvægt. Denne gang slap han dog ikke godt fra det, for senest i 1900 viste eksperimenter entydigt, at $A(I) = 126,9$ og $A(Te) = 127,6$. Selv konfronteret med disse data nægtede Mendelejev at tro på dem. De måtte være forkerte, men var det alligevel ikke. Te-I anomalien og den tilsvarende Ar-K anomali, nemlig $A(Ar) = 39,8$ og $A(K) = 39,1$, forsvandt først efter Mendelejevs død i 1907.

Den overraskende opdagelse i 1894 af et nyt atmosfærisk grundstof, det sært inaktive argon, vakte bekymring hos Mendelejev og andre kemikere. Undersøgelser viste nemlig, at gassen var monoatomisk og med en atomvægt tæt på 40. Hvis argon virkeligt var et grundstof, måtte det have en plads i det periodiske system, hvilket syntes umuligt. Mendelejevs første indskydelse var da også at afvise opdagelsen med den begrundelse, at “der er ikke nogen plads for det [argon] i det periodiske system”. Han foreslog, at der i stedet var tale om et N_3 -molekyle i analogi med ozonmolekylet O_3 . Først med opdagelsen af helium, neon, krypton og xenon drev bekymringen over, idet gruppen af ædelgasser nu kunne indpasses i en udvidet version af det periodiske system. En alvorlig trussel mod systemet blev vendt til en succesrig bekræftelse.

Andre og endnu mere alvorlige problemer kom til i starten af det 20. århundrede med fremkomsten af radiokemi og påvisningen af en lang række nye radioaktive stoffer. Disse stoffer, som lidt senere blev kaldt isotoper, var tilsyneladende nye grundstoffer, men de kunne umuligt indpasses i det periodiske system. Mendelejev valgte at lukke øjnene, overbevist som han var om, at der ikke kunne være brud på den periodiske lov. Andre kemikere var mere bekymrede. De indså, at noget var galt, men ingen vidste endnu, hvad der var galt eller hvor galt, det var.

Himmelske grundstoffer?

Det periodiske system blev indført kort efter den optiske spektroskopi, den umådeligt vigtige kemisk-fysiske analyseteknik, der primært skyldes et samarbejde mellem fysikeren Robert Kirchhoff og kemikeren Robert Bunsen, begge professorer ved universitetet i Heidelberg. Spektroskopiske undersøgelser resulterede hurtigt i opdagelsen af nye grundstoffer (cæsium, rubidium, thallium, indium) og også i studier af de grundstoffer, der fandtes i Solens atmosfære. Astrokemien bekræftede, at der ikke var nogen fundamental forskel mellem den jordiske og himmelske kemi, men alligevel kunne det ikke udelukkes, at der gemte sig grundstoffer i stjernerne, der ikke fandtes på Jorden. I spektrene fra stjerner og galakser fandtes linjer, man ikke kunne identificere i laboratoriet, hvilket fik flere forskere til at foreslå, at de skyldtes grundstoffer, som kun fandtes i himlen. Et dusin sådanne grundstoffer blev foreslået og navngivet, herunder det eksisterende helium og det ikke-eksisterende coronium.



Figur 4. Spektrum fra en solplet, der viser de to stærke D-linjer fra natrium (D_1 , D_2) og den svagere heliumlinje betegnet D_3 . Tegning fra lærebog i spektralanalyse fra 1883.

Hypotesen om helium skyldtes en enkelt spektrallinje i Solens atmosfære med bølgelængde 587,5 nm, som den engelske amatør-astronom Norman Lockyer havde observeret i 1868. Enkelte kemikere som hans landsmand William Crookes spekulerede, at det spøgelsesagtige helium kunne være et urstof med atomvægt på ca. 0,5, som alle andre grundstoffer bestod af. På den måde kunne man med lidt snilde redegøre for grundstoffernes atomvægte. Mendelejev fandt dog den slags idéer helt uantagelige og i modstrid med ånden i det periodiske system, hvorfor han i 1889 afviste helium som en "imaginær substans". I stedet mente han, at spektrallinjen skyldtes et velkendt grundstof, der i solatmosfæren befandt sig under så ekstreme fysiske betingelser, at de ikke kunne realiseres i laboratoriet. Det var en rimelig hypotese, men med William Ramsays påvisning af jordisk helium i 1895 viste den sig at være forkert.

Coronium havde samme baggrund som helium, blot var den uidentificerede bølgelængde her 530,3 nm. Hypotesen om et nyt grundstof blev fremført af den ansete

amerikanske astronom Charles Young i 1875, og blev i lang tid fundet troværdig af mange astrofysikere, mens de fleste kemikere valgte at ignorere coronium. Som vi straks skal se, var der dog en enkelt prominent kemiker, nemlig Mendelejev, der tog coronium alvorligt. Mysteriet om coroniumlinjen blev først endeligt løst i 1939, da man med baggrund i kvantemekanikken kunne forklare den som en kvanteovergang i den usandsynlige ion Fe^{13+} .

Æteren som grundstof

Mendelejev var i filosofisk henseende realist og betragtede den klassiske kemi baseret på det periodiske system som den mest realistiske af alle videnskaber. Den var eller burde være et bolværk mod den bekymrende fremmarch i *fin-de-siècle*-perioden af spiritisme, mysticisme og andre antividskabelige holdninger, der også omfattede en fornyet interesse for esoterisk alky-mi. Det er i denne sammenhæng, man må vurdere den overraskende og noget sære version af det periodiske system, Mendelejev fremlagde i 1902 og som optrådte i 3.-udgaven af *Principles of Chemistry* fra 1903. Mendelejev havde på den tid accepteret helium, argon og de øvrige ædelgasser, som han nu supplerede med to grundstoffer, der begge var lettere end brint. Det ene kunne være coronium, hvis atomvægt man anslog til højst 0,2. Den anden inaktive gas, som han benævnte enten "x" eller "newtonium", identificerede han med den verdensæter, der endnu på den tid blev anerkendt af næsten alle videnskabsmænd. Æteren, hævdede Mendelejev, var ikke blot virkelig, men også af materiel art. Ud fra fysiske og astronomiske overvejelser estimerede han, at dens atomvægt var omkring 10^{-9} , og at æteratomernes middelhastighed var mere end 2.000 km/s.

Som Mendelejev fremhævede, var æteren en materiel substans ligesom andre grundstoffer, blot var den overalt og kunne gennemtrænge alt stof, og den var helt uden de åndelige egenskaber, som mange spiritister tilskrev den. Den berømte russiske kemikers forsvar for æteren var ikke problematisk, men hans opfattelse af den som bestående af æteriske atomer vandt ingen tilslutning blandt hverken kemikere eller fysikere. Den blev betragtet som en pinlig spekulation, der hellere måtte bortforklares eller forbigås i tavshed. I en anmeldelse fra 1904 indvendte den engelske fysiker Joseph Larmor, at Mendelejevs kemiske æter helt og aldeles var forskellig fra den elektromagnetiske æter, der var grundlaget for det nye fysiske verdensbillede.

Faktisk var Mendelejev ikke den første til at tilskrive æteren status som et grundstof. Det samme gjorde den amerikanske ingeniør Charles Brush, der i 1898 endda mente at have påvist ætergassen og bestemt dens densitet til mindre end 10^{-4} af brints. Brush kaldte det nye grundstof for "etherion" (symbol Et), men det viste sig snart, at hans æter blot var vanddamp.

Elektroner og radioaktivitet

Selv om Mendelejev unægteligt var en original og innovativ forsker, var han også konservativ og på visse områder endda reaktionær. Han var overbevist om den klassiske kemis antagelser om uforanderlige grundstof-

fer og usammensatte atomer, også selv om der omkring 1900 blev sat alvorlige spørgsmålstegn ved dem. Opdagelsen af radioaktiviteten antydede, at de tungeste grundstoffer spontant kunne omdannes til andre, og J. J. Thomsons subatomare elektron syntes at være en fælles byggesten for alle atomer. Den slags idéer fandt Mendelejev ganske uantagelige, ja grænsende til det uvidenskabelige. For ham at se, hørte elektronen ikke til videnskabens verden, men til fantasiens, hvorfor han i 1903 resolut afviste den "uforståelige og uantagelige hypotese om elektronen". Netop på den tid var elektronen af afgørende betydning for fysisk frontforskning, og selv flere kemikere indså, at den nye partikel måtte spille en central rolle i deres videnskab.

Ikke blot afviste Mendelejev elektronen, han afviste også radioaktivitet som et udtryk for spontan grundstofforvandling, sådan som hævdedet af Ernest Rutherford og andre. Mendelejev havde tilbragt sommeren 1902 i Paris, hvor han af Henri Becquerel og ægteparret Curie var blevet opdateret om de nyeste udviklinger inden for den radioaktive videnskab. Han brød sig ikke om, hvad han hørte. Naturligvis måtte han anerkende radioaktiviteten som fænomen, men han var ikke tvunget til at anerkende dens forklaring ud fra grundstofforvandling. For ham at se var der tale om et tilbageskridt til førvidenskabelig alkymi. Som et alternativ udviklede Mendelejev en forklaring, der var baseret på en hypotese om æteratomer, som udsendtes fra overfladen af de tunge radioaktive atomer. Hans alternativ kan forekomme at være vildt spekulativ, men den russiske kemiker var ikke ene om at foreslå mekanismer for radioaktivt henfald, der bibeholdt den traditionelle kemis krav om uforanderlige atomer. Radioaktivitet var et meget mærkeligt fænomen, og det var trods alt først med kvantemekanikken, det blev fuldt forstået.

Series	Zero Group	Group I	Group II	Group III
0	x			
1	y	Hydrogen H=1·008		
2	Helium He=4·0	Lithium Li=7·03	Beryllium Be=9·1	Boron B=11·0
3	Neon Ne=19·9	Sodium Na=23·05	Magnesium Mg=24·1	Aluminium Al=27·0
4	Argon Ar=38	Potassium K=39·1	Calcium Ca=40·1	Scandium Sc=44·1

Figur 5. Udsnit fra Mendelejevs periodiske system fra 1902, hvor y (coronium) og x (æter eller newtonium) optræder i gruppen af inaktive gasser. Bemærk også, at argon optræder med lavere atomvægt end kalium.

Den senere udvikling

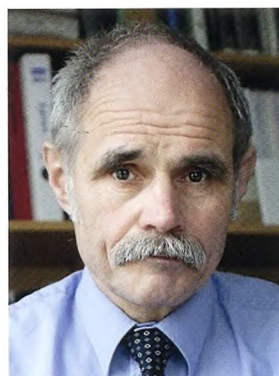
I betragtning af, at grundlaget for det oprindelige periodiske system smuldrede omkring 1905, er det be-

mærkelsesværdigt, at det ikke blot overlevede, men ti år senere genopstod i en styrket og endnu mere autoritativ skikkelse. Det var nu baseret på en ny heltallig parameter, atomnummeret, i stedet for atomvægten. Med denne ændring kunne et grundstof være en blanding af isotoper med forskellig atomvægt, og grundstoffer lettere end brint var udelukket. Problemerne med Mendelejevs system blev i det store og hele løst, men på en måde Mendelejev ville have fundet helt uantagelig. Det tog dog tid, før kemikerne vænnede sig til den nye fysikbaserede definition af et grundstof, der mødte modstand fra mange kemikere af den gamle skole. Definitionen baseret på atomnummeret blev først officielt vedtaget af IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) i 1923.

Grundlaget for den reviderede forståelse af grundstoffernes periodiske system var Rutherfords kerne-model og Niels Bohrs tilsvarende atomteori. Atomnummeret, der først blev foreslået af den hollandske amatørfysiker Antonius van den Broek i 1913, var blot et andet navn for atomkernens positive ladning. I dag vil vi sige, at atomnummeret er det samme som antallet af protoner, men i årene mellem 1913 og 1932 gjaldt det ikke, for dengang var kernen sammensat af protoner og elektroner. Neonisotopen Ne-22 havde atomnummeret 10, men indeholdt 22 protoner og 12 elektroner. Da neutronen senere erstattede elektronen som en bestanddel af kernen, ændrede det intet i det periodiske system.

Litteratur

- [1] E. Scerri (2007) *The Periodic Table: Its Story and Its Significance*, Oxford University Press.
- [2] P. Villadsen (2015) *Det Periodiske Systems Historie*, Steno Museets Venner.
- [3] M. Gordin (2004) *A Well-Ordered Thing: Dmitrii Mendeleev and the Shadow of the Periodic Table*, Basic Books.
- [4] D. I. Mendeleev (1891) *Principles of Chemistry*, Longmans.
- [5] H. Kragh (1989) *The aether in late nineteenth century chemistry*", *Ambix*, bind 36, side 49–63.



Helge Kragh er professor emeritus ved Niels Bohr Institutet og arbejder især med de fysiske videnskabers nyere historie.