

FUNDAMENTERING VAN HET PERIODIEK SYSTEEM DER ELEMENTEN

door *J.W. Van Spronsen*

De periode 1816-1821 is voor de chemie uitermate belangrijk geweest. De wetten die in dit tijdsbestek zijn opgesteld evenals het zich ontwikkelend praktisch onderzoek, o.a. de atoomgewichtbepalingen, zijn van fundamenteel belang gebleken voor de voortschrijding der gehele chemie. Het is niet onze bedoeling gans deze ontwikkeling na te gaan, we zullen slechts een facet belichten nl. de invloed die de wet van Dulong en Petit, de insomorfiewet van Mitscherlich, beide uit 1819, en de atoomgewichtbepalingen van Berzelius uit 1816 en later, gehad hebben op de ontdekking van het periodiek systeem der chemische elementen, dat de basis vormt voor de chemie.

De voorontwikkeling van deze elementenklassifikatie begon juist in deze periode nl. in 1817, toen Döbereiner de eerste elemententriade ontdekte. Hij vond hiermede de eerste relatie tussen de atoomgewichten van enkele elementen en hun chemische eigenschappen. Eigenlijk vond hij dat het ekwivalentgewicht van strontiumoxide het gemiddelde was van dat van calcium- en bariumoxide. Hier was dus een verband gevonden tussen verbindingen van elementen met zeer analoge chemische eigenschappen. In die jaren gebruikte men het ekwivalentgewicht en het atoomgewicht dooreen. Omdat men geen duidelijk inzicht had in de waardigheid der elementen, kon een chemische analyse geen definitief atoomgewicht opleveren.

Dit is een van de moeilijkheden die bijgedragen hebben tot het lange uitblijven van een eensluidende lijst atoomgewichten en die er mede de oorzaak van zijn geweest, dat bijna een halve eeuw na de ontdekking van de eerste elementtriade, in 1862 het eerste periodiek systeem der elementen opgesteld kon worden. Een bewijs dat toen de tijd eindelijk rijp was voor zulk een ontdekking, is het feit dat in een periode van zeven jaar niet minder dan zes geleerden het periodiek systeem onafhankelijk van elkaar vorm gaven. Het waren in kronologische volgorde: de Franse mineraloog en geoloog Béguyer en Chancourtois (1862, *Vis tellurique*); Newlands (1864, *law of octaves*); Olding (1864); de Deense

chemicus die in de Ver. Staten leefde Hinrichs (1867) ; Lothar Meyer (1868) ; Mendelejev (1869, periodieke wet).

*
**

Doch laten wij niet op deze uiteindelijke ontdekking vooruitlopen, we waren pas in 1817. Döbereiner kende slechts een veertigtal elementen, en steunde op de atoomgewichten die Wollaston in 1814 bepaald had. Deze waren nog lang niet ideaal. Het duurde tot 1829 voordat Döbereiner op zijn ontdekking kon terugkomen, om meer triaden te definiëren. Deze triaden zijn de grondslag gebleken van het periodiek systeem der elementen dat immers de elementen ook naar atoomgewicht en analoge eigenschappen indeelt.

Doch de ontdekking van Döbereiner was slechts één tak uit de voor-geschiedenis, we zouden willen zeggen de matematische tak. De andere, de klassifikatorische, wortelt in de achttiende eeuw als Bergman, leerling en later ambtgenoot van Linnaeus, een systeem van chemische stoffen geeft en daarbij het plantensysteem van zijn leermeester tot voorbeeld kiest. Trouwens heeft de eerstgenoemde de tak eigenlijk zijn oorsprong in de achttiende eeuw, om beter in het laatste jaar van de zeventiende eeuw, als Homberg numerieke betrekkingen ontdekt tussen de gewichten van reagerende basen en zuren. Het zijn dan o.a. Geoffroy, Wenzel, Richter en Berthollet die deze betrekkingen uitbreiden en de gewichten in rekenkundige en meetkundige reeksen onderbrengen. Het verband tussen de chemische stoffen werd hecht, doch Döbereiner moet de eer worden toegekend jaren lang de enige te zijn geweest die een numerieke betrekking zag tussen de elementen zelf.

Döbereiner was zo sterk doorgedrongen van het unieke van relatie tussen het drietal elementen calcium, strontium en barium dat hij meende dat strontium wellicht een mengsel was van de twee andere elementen der triade. Hij werd in deze mening gesterkt door het feit dat het mineraal coelestine dat hij onderzocht op verzoek van zijn vriend Goethe, die hem meermalen als chemisch raadgever te hulp riep, alle drie de aardalkalimetalen bevatte.

Merkwaardig dat een jaar eerder, in 1816, Prout zijn hypotese over de prima materia *πρωτηδηλη* lanceerde. Prout beweerde namelijk dat alle elementen uit waterstof opgebouwd zouden zijn. Vele onderzoekers hebben gepoogd dit te bewijzen ; de atoomgewichten der elementen moesten dan gehele getallen zijn. Indirekt heeft de hypotese van Prout invloed gehad op de ontdekking van het periodiek systeem, daar het zoeken naar een bewijs steeds betere atoomgewichtsbepalingen tengevolge had.

Toen het periodiek systeem eenmaal ontdekt was, waren er geleerden die dit als een bevestiging van de hypothese over de eenheid der materie beschouwden, daar volgens hen zulk een ineengrijpende systematiek der elementen moeilijk denkbaar is zonder één oorspronkelijk materiedeeltje aan te nemen. Doch de meeste onderzoekers onder wie Mendeljeef vatten vooralsnog het periodiek systeem als een empirische vondst op.

Prout kende vele tegenstanders, o.a. Berzelius en later Stas, geroemde bepalers van vele atoomgewichten, die niets wilden weten van atoomgewichten die door een juistere bepaling wel gehele getallen zouden worden. Dumas, die ook een eigen aandeel in de atoomgewichtsbepalingen had, stond dichterbij Prout, doch volgens hem zou niet waterstof als eenheid, maar $\frac{1}{2}$ of $\frac{1}{4}$ atoom van dit element als zodanig beschouwd moeten worden.

Dumas moeten we ook noemen als belangrijke ontdekker in de voorgeschiedenis van het periodiek systeem. In 1857 zag hij voor het eerst een verband tussen de triaden onderling, een z.g. horizontaal verband. Döbereiner kon dat nog niet zien vanwege te weinig gegevens, en de andere onderzoekers die triaden opstelden zoals Gmelin, Pettenkofer, Gladstone en Cooke ontdekten het ook niet. In datzelfde jaar 1857 waarin ook de vierwaardigheid van koolstof door Kekulé ontdekt wordt, zag Olding een verband tussen de eerste elementen der koolstof-, stikstof-, zuurstof- en fluorgroep, waarvan wij nu weten dat ze de vierde tot en met de zevende van het periodiek systeem vormen. Doch eerst nadat op het eerste internationaal chemisch Kongres, te Karlsruhe in 1860 gehouden, een duidelijke uitspraak gedaan was over het molekuulbegrip en de daaruit voortvloeiende molekuul- en atoomgewichten, was de tijd rijp voor de ontdekking van het periodiek systeem der elementen. Toen waren ook genoeg elementen bekend, ongeveer zestig.

Inderdaad een juiste waarde van de atoomgewichten was onontbeerlijk. De hypothese van Avogadro (1811) en van Ampère (1816) over het aantal molekulen dat zich in gelijke volumina van gassen bevindt, werd lange tijd of genegeerd, of niet als werkhypothese of wet erkend. De andere steunpilaren voor een juiste aanname der atoomgewichten waren de genoemde wetten uit 1819 n.l. die van Dulong en Petit en van Mitscherlich. De wet van Dulong en Petit luidt: de atoomwarmte d.i. het produkt van atoomgewicht en soortelijke warmte is gelijk voor alle elementen. Weliswaar gaf dit geen exakte waarde voor de atoomgewichten, daar de waarden der soortelijke warmten ook niet altijd even goed bekend waren en de atoomwarmte niet precies een konstant getal (± 6) is; wel gaf deze wet uitsluitel of een atoomgewicht ten naaste bij goed was of dat zijn waarde met een geheel getal vermenigvuldigd of er door gedeeld moest worden.

Men kon dus in vele gevallen het atoomgewicht uit het ekwivalentgewicht brekenen, nog voordat een duidelijk inzicht in de valentie-leer verkregen was.

Evenzo kon men dit met de isomorfiewet van Mitscherlich. Deze leerde dat overeenkomstige verbindingen van elementen met dezelfde waardigheid isomorf waren. Uit het feit dat verbindingen isomorfie vertoonden, kon men dikwijls besluiten dat de elementen uit die verbindingen dezelfde waardigheid hadden en analogie in andere eigenschappen vertoonden, met andere woorden dat ze tot dezelfde triade of reeks van 4 of 5 elementen behoorden. Het verschijnsel der isomorfie is niet alleen in de voortijd en ontdekkingstijd van het periodiek systeem van belang gebleken, ook na de ontdekking heeft de isomorfie meermalen uitsluitel gegeven over een betwijfelde elementenplaats.

Hoewel dus het eerste periodiek systeem der elementen pas in 1862 opgesteld is, werden de fundamente er voor al bijna een halve eeuw eerder, in de periode rond 1817, gelegd, een tiental jaren na de opstelling van de atoomtheorie door Dalton en zijn verklaringen van de wet van Proust, de wet van het behoud van massa, die veelal aan Lavoisier toegeschreven wordt, doch zo oud is als de wetenschap, Daltons eigen wet der gehele veelvouden, en de wet van Gay-Lussac, alle ook grondpeilers van de moderne chemie.

Veenendaalkade 463

Den Haag.

SUMMARY.

Foundations of the periodic system of the elements. The period 1816-1821 in history of chemistry has primarily been of great interest because of the foundations of the periodic system of the elements, which in the sixties of the last century would prove to become such a firm basis to inorganic chemistry.

In this half a decade **Döbereiner** found the first triad of elements, **Berzelius** started with his accurate atomic weight determinations of the elements, and **Dulong** and **Petit** formulated their law on the constancy of the atomic heat of the elements, and **Mitscherlich** his law on isomorphism. Without these discoveries and investigations it should not have been possible to find the periodic system of the elements. The hypothesis on the prima materia, set up by **Prout** in 1816, really exercised only an indirect influence. As to the hypothesis of **Avogadro**, which **Ampère**, in 1816, formulated independently of him, its great essentialness was understood only several decades later.