

Zeitschrift: Gesnerus : Swiss Journal of the history of medicine and sciences
Band: 6 (1949)
Heft: 1-2

Artikel: Empiristische Grundlagen der chemischen Theorie in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts : Abhandlungen zur theoretischen Wissenschaftsgeschichte II
Autor: Walter, Emil J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-520657>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 29.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

noch datiert. Wir möchten ihn am ehesten in Paris suchen. Mesmer hat unter zwei Malen dort gewohnt, in den 1780er Jahren und um 1800. Auf Grund des Alters des Dargestellten und auf Grund stilkritischer Anhaltspunkte — Louis XVI. — möchten wir das Bild der Zeit kurz vor der großen Revolution zuschreiben, doch welchem Maler, bleibe dahingestellt. Die Kunst, mit welcher das Auge, die Haare, das zarte Jabot wiedergegeben sind, lassen auf einen Meister im Pastellfach schließen.

Der Rittersaalverein Burgdorf freut sich, sowohl was die Person des Dargestellten als auch was die Kunst der Darstellung betrifft, ein Bild von solcher Qualität zu besitzen und Gelegenheit zu finden, es gebührend publizieren zu dürfen.

Empiristische Grundlagen der chemischen Theorie in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts

(Abhandlungen zur theoretischen Wissenschaftsgeschichte II)

Von *Emil J. Walter*, Zürich

§ 1. *Problemstellung*

Die vorliegende Studie behandelt einige Probleme, die sich uns beim nähern Studium der Vorgeschichte der chemischen Valenzlehre ergaben. In der Gegenwart ist mit der Physik der Elektronenhülle der Atome die chemische Valenzlehre, deren Anfänge bis in die erste Hälfte des 19. Jahrhunderts zurückreichen, zu einem prinzipiellen Abschlusse gelangt. Vom modernen Standpunkte aus erscheinen manche Schwierigkeiten der chemischen Theorie aus der Zeit vor der Formulierung der Valenzlehre in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts und der Aufstellung des periodischen Systems der Elemente zu Beginn der siebziger Jahre in einem neuen Lichte. Die vier großen Klassen der Stoffe, die salzartigen, die metallischen, die diamantähnlichen und die leichtflüchtigen entsprechen grob betrachtet den vier Bindungstypen der modernen Valenzlehre¹.

¹ Siehe: Emil J. Walter, *Erforschte Welt*, S. 300 ff.; H. Mohler, *Elektronentheorie der Chemie*, Verlag H. R. Sauerländer & Co, Aarau 1947; G. Schwarzenbach, *Grundriß der allgemeinen und anorganischen Chemie*, 2. Auflage 1944, Leipzig. Die auf der

Wenn Berzelius (1779—1848) bis in sein hohes Alter der dogmatische Verfechter der dualistischen elektrochemischen Lehre der chemischen Affinität blieb, so entsprach diese Theorie durchaus dem damaligen chemischen Wissen, das sich neben Oxyden vornehmlich auf Säuren, Basen und Salze bezog. Mit der zunehmenden Isolierung von organischen Verbindungen wurde es aber immer schwieriger, die Bildung dieser ausgesprochen unpolaren Verbindungen durch die Theorie der Anziehung von elektronegativen und elektropositiven Elementen oder Verbindungen zu erklären. Es entstanden die Radikal-, die Kern- und die Typentheorie, bis schließlich die moderne Valenzlehre der organischen Chemie durch Kekulé geschaffen wurde. Es scheint demnach zwischen dem Umfange des chemischen Wissens einer bestimmten Zeitperiode und dem Inhalte der gleichzeitig anerkannten chemischen Theorien ein enger korrelativer Zusammenhang zu bestehen. Wir wollen versuchen, diese These vor allem am Beispiel der Aufstellung des periodischen Systems der Elemente etwas einläßlicher zu erhärten.

§ 2. *Arten und Anzahl der bekannten chemischen Verbindungen in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts*

Die Chemie Lavoisiers war eine Chemie des Sauerstoffs. Um das Jahr 1800 kannten die Chemiker nicht nur die wichtigsten Nichtmetalle wie S, P, N, C und die Halogene, sondern auch die Elemente der säurebildenden Chromgruppe Cr, Mo, W und U. Lavoisier hatte den Sauerstoff als das säurebildende Element betrachtet. Deshalb sträubte sich Berzelius

wellenmechanischen und quantenmechanischen Atomphysik aufgebaute Valenz- und Affinitätslehre unterscheidet nachstehende Bindungsarten:

1. die Salz- oder Ionenbindung,
2. die Metallbindung,
3. die Elektronenpaarbindung mit den Unterarten der geschlossenen Molekülbindung und der offenen Diamantbindung,
4. die Kohäsionsbindung.

Jeder dieser Bindungsarten, die auch miteinander kombiniert auftreten können, entsprechen bestimmte natürliche Stoffklassen. Die Metallbindung finden wir bei Metallen, Erzen und Legierungen; die Diamantbindung beherrscht das große Gebiet der Silikate, der Metallkarbide und ähnlichen Stoffe; die Salzbindung ist charakteristisch für viele Salze, für manche Basen, für Komplexsalze usw., die Molekülbindung tritt am reinsten unter den organischen Verbindungen auf, ist aber auch verbreitet bei Komplexsalzen und den leichtflüchtigen Nichtmetallen und ihren wichtigsten Verbindungen.

lange dagegen, das Chlor als einen einfachen Stoff anzuerkennen, weil er sonst die Salzsäure hätte als eine sauerstofffreie Säure bezeichnen müssen. Lavoisier hatte seine Lehre auf die Beobachtung des Verlaufes von einigen wenigen Reaktionen aufgebaut. Bis zur Erfindung der Volta-säule im Jahre 1800 wurden zudem chemische Zerlegungen fast nur durch Wärme, in wenigen Fällen auch durch das Licht hervorgerufen.

Mit der Entdeckung der elektrochemischen Zersetzung der Stoffe begann eine neue Phase der Chemie, die ihren theoretischen Ausdruck in der Formulierung der bereits erwähnten dualistischen elektrochemischen Lehre von Davy und Berzelius fand. Danach bestand das Wesen der chemischen Vorgänge in der Vereinigung von elektropositiven und elektronegativen Stoffen. Die chemischen Verbindungen wurden nach dieser Lehre durch die gegensätzlichen elektrischen Ladungen der einzelnen Bestandteile der chemischen Verbindungen zusammengehalten.

Der Bereich der bekannten und ihrer Zusammensetzung nach genauer erforschten Stoffe erweiterte sich zunächst relativ langsam. In den Tafeln der chemischen Nomenklatur aus dem Jahre 1793² wurden neben dem Lichtstoff und dem Wärmestoff 8 nichtmetallische Elemente, 13 Metalle, 4 Alkalien, 3 Erden, 18 gasförmige Verbindungen, 359 anorganische und 476 organische Salze und 32 organische Stoffe angeführt und in das neue System der chemischen Nomenklatur eingefügt. Auch andere chemische Lehrbücher der damaligen Zeit erwähnen nicht mehr bekannte Stoffe.³

Etwa vierzig Jahre später, als mit der 1831 beendeten Erfindung der Liebigschen Elementaranalyse eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Entwicklung der organischen Chemie in der Mitte und der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts geschaffen war, führte Berzelius im 5. Bande der 1834/35 erschienenen dritten Auflage des Lehrbuches der Chemie in

² *Methode der chemischen Nomenklatur für das antiphlogistische System von Herr de Morveau, Lavoisier, Berthollet und de Fourcroy.* Übersetzt von Karl Freiherrn von Meidinger, Wien 1793.

³ Trommdorff, *Die Chemie im Felde der Erfahrung*, Bd. 1—6, Erfurt 1800/07, erwähnt im 2. Bd. 179 Salze, u. a. unter 27 Sulfaten 2 Alaune und 2 Doppelsulfate, 8 Molybdate, 6 Wolframate, 2 Chromate, je 14 Oxalate und Tartrate (wovon 1 saures Salz, 3 Doppelsalze), 9 Fluoride, 8 Borate. In den *Tableaux Synoptique de Chimie* von Fourcroy aus dem Jahre VIII (1797) sind 135 Salzarten zusammengestellt und wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, vor dreißig Jahren habe man bloß 30 Salze gekannt.

den sogenannten «Atomgewichtstabellen» der unorganischen Körper 3452 Stoffe auf. Es handelt sich dabei um eine alphabetisch geordnete Übersicht der einfachen Körper (bzw. Elemente) und der zusammengesetzten Körper erster und zweiter Ordnung, also der Oxyde, Sulfide usw. (bzw. binären Verbindungen) wie der aus Säuren und Basen entstehenden Salze. Doppelsalze wurden in diese Übersicht nicht aufgenommen. Unter den 3452 anorganischen Stoffen zählten wir u. a. 70 Säuren, 81 Oxyde, 110 Sulfide, 45 Sulfite und 94 Sulfate. Berzelius unterscheidet 79 Salzklassen, nämlich 8 Klassen der Haloidsalze, 47 Klassen von Sauerstoffsalzen (die Salze organischer Säuren inbegriffen) und 24 Klassen von Schwefelsalzen. Viel geringer ist die Zahl der angeführten organischen Verbindungen. Einmal übernahm Berzelius 12 organische Säuren (z. B. Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Ameisensäure, Benzoesäure) als Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radikal in die unorganische Chemie, dann gliederte er die Stoffe der Pflanzenchemie nur in die drei Klassen der Pflanzensäuren, vegetabilischen Salzbasen und indifferenten Pflanzenstoffe.

Wir gewinnen daher einen viel besseren Überblick über den Umfang des in den vierziger Jahren des 19. Jahrhunderts bekannten Wissens um organische Stoffe, wenn wir uns an die Lehrbücher von Liebig und Wöhler halten. In der französischen Übersetzung des «Lehrbuches der organischen Chemie» von Liebig (*Traité de Chimie Organique*, Paris 1841/44, 3 Bände) führt das Generalregister neben 33 Klassen von Salzen organischer Säuren und 3 Klassen von basischen organischen Stoffen 194 organische Säuren, 23 Äther, 3 Alkohole, 2 Aldehyde, 22 Öle, 93 Essenzen, 3 Balsame, 13 Harze, 3 Wachse, 6 Zucker und 515 einzelne organische Stoffe an, im ganzen (wenn die Salze der organischen Säuren nicht mitgezählt werden) fast 900 organische Verbindungen gegen rund 380 000 Verbindungen der letzten Auflage des Handbuches von Beilstein aus dem Jahre 1929.

Nach kleiner ist die Zahl der organischen Stoffe, welche Wöhler in seinem 1844 schon in dritter Auflage veröffentlichten «Grundriß der organischen Chemie» erwähnt. Er teilt sie in Pflanzen- und Tierstoffe ein. Unter den Pflanzenstoffen finden wir bei den 18 Säuren auch das Benzol als Zersetzungsprodukt der Benzoesäure angeführt. 26 Basen sind ausführlich und 10 bloß namentlich besprochen. Die etwa 100 «indifferenten Pflanzenstoffe» werden in «allgemein vorkommende Bestandteile des Pflanzenreiches» (wie Stärke, Gummi, Zucker, Proteinstoffe,

Fette, flüchtige Öle, Harze, Chlorophyll, Lignin) und «Stoffe, welche nur in einzelnen Pflanzen-Genus oder -Spezies vorkommen» (Amygdalin, Senf-öl, Indigo, Alizarin, Salicin usw.) unterteilt. Die etwa 40 «Produkte von der Gährung des Zuckers», nämlich Alkohol, Äther, Aldehyd, Essigsäure, Aceton, Kakodyl usw., bilden eine besondere vierte Klasse von Pflanzenstoffen. Als letzte Klasse werden die durch «Zersetzung organischer Körper in höherer Temperatur» entstehenden Stoffe, die Produkte der Holz-, Steinkohlen-, Fett- und Harzdestillation beschrieben, etwas mehr als 30 Stoffe. Die Tierstoffe sind viel cursorischer behandelt, weil aus den verschiedenen Tiersäften, dem Blut, der Galle, dem Harn, der Milch usw. damals erst relativ wenige homogene Stoffe wie Harnstoff, Harnsäure, Xanthin, Cholesterin usw. isoliert worden waren. Alles in allem beschreibt Wöhler mehr oder weniger ausführlich nicht mehr als etwa 300 organische Verbindungen.

§ 3. *Die chemischen Theorien in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts*

Die empirische Grundlage der chemischen Theorien war — vom Gesichtspunkte der Art und Zahl der bekannten chemischen Verbindungen aus betrachtet — gegen die Mitte des 19. Jahrhunderts recht schmal. Die damals üblichen Arbeitsmethoden bestanden in der Hauptsache aus Methoden der analytischen Zersetzung durch Wärme oder Elektrizität, aus Methoden der Darstellung der organischen Verbindungen durch Auszüge, Lösungen oder Fällung aus Pflanzenteilen oder tierischen Organen und aus Umsetzungen von Säuren, Basen und Salzen.

Die synthetischen Methoden beschränkten sich in der Hauptsache auf die Erzeugung von binären Verbindungen aus den Elementen oder auf Teilsynthesen einfacher organischer Verbindungen. Die erste vollständige organische Synthese gelang erst Kolbe im Jahre 1845 mit der Synthese der Essigsäure. Die durch isomere Umwandlung des cyansauren Ammoniums in Harnstoff vollzogene angeblich «erste» Synthese eines typisch organischen Stoffes im Jahre 1828 durch Wöhler war entgegen weit verbreiteten Ansichten und wie übrigens Wöhler selbst in seinem Briefwechsel mit Berzelius feststellte, keineswegs eine anorganische Total-synthese aus anorganischen Elementen, da das Cyansäure Ammonium wie alle Cyanverbindungen zur damaligen Zeit nur aus organisierter Materie gewonnen werden konnte.

Verfolgen wir in aller Kürze parallel zur Ausdehnung der chemischen

Stoffkenntnis die Aufeinanderfolge der verschiedenen theoretischen Lehrmeinungen in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Auf die *Phlogistontheorie* des 17. Jahrhunderts folgte nach 1775 die *Verbrennungs- und Oxydationstheorie Lavoisiers*; im Jahre 1810 stellte Dalton die *chemische Atomtheorie* auf; in den zwanziger Jahren des 19. Jahrhunderts formulierten Davy und Berzelius die *dualistische Theorie der chemischen Verbindungen*; in den dreißiger und vierziger Jahren kamen die *Substitutions- und Radikaltheorien* auf, die nach und nach auf dem Umwege über die *Typentheorie* zur Lehre von der *Atomverkettung* durch Couper und Kekulé zu Beginn der sechziger Jahre führten (S. Tab. 1). Mit der Einsicht in die Bedeutung des Begriffes der Wertigkeit und einer zuverlässigeren Bestimmung der Atomgewichte waren endlich in den Jahren 1869/70 die Voraussetzungen für die Aufstellung des *periodischen Systems* durch Lothar Meyer und Mendelejeff gegeben.

Aus den in Tab. 1 angedeuteten problemgeschichtlichen Zusammenhängen greifen wir eine Teilfrage heraus, nämlich die Frage, weshalb Döbereiner nicht schon im Jahre 1829 in der Lage war, das periodische System der Elemente zu finden.

§ 4. Die Entdeckung der chemischen Elemente

Einen recht anschaulichen Überblick über die Entdeckungsgeschichte der chemischen Elemente⁴ erhalten wir, wenn wir neben einer chronologischen Zusammenstellung (Tab. 2) die bis zu gewissen Jahren entdeckten Elemente in das Grundgerüst des natürlichen Systems der Elemente eintragen. Dazu eignet sich wohl am besten das periodische System von A. Werner (Tab. 3—6).

Im Altertum kannte man von den chemischen Elementen in reinem Zustande 11, ohne daß allerdings der Begriff des Elementes im Sinne eines Grundstoffes bereits erfaßt worden wäre. Neun von diesen Elementen, nämlich Kohlenstoff, Schwefel, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber, Blei und Zinn dürften wohl allgemein, Zink und Antimon nur gelegentlich als einheitliche reine Stoffe bekannt gewesen sein (möglicherweise kannten die Griechen und Römer auch schon das Arsen).

⁴ Siehe u. a. *Periodisches System, Geschichte und Theorie*, von Dr. E. Rabinovitch und Dr. E. Thilo, Stuttgart 1930; Walter Meißner, *Chemischer Handatlas*, 1931, und *Die Entwicklungsgeschichte der Chemie* von H. E. Fierz-David, Basel 1945.

Bis zum 18. Jahrhundert wurden nur wenige neue Grundstoffe isoliert. Um das Jahr 1750 dürfte die Zahl der bekannten Elemente nicht mehr als 16 betragen haben. Als neue Entdeckungen können Arsen (Albertus Magnus 1260), Platin (um 1560), Phosphor (Brand und Kunckel 1669) und Wasserstoff (Robert Boyle 1661 als «brennbare Luft»; 1766 Cavendish) erwähnt werden. Schwieriger wird die Bestimmung der Zahl der bekannten Elemente für die Jahrhundertwende, weil wir entweder 11 oder 18 neue Elemente erhalten, je nachdem wir die rein dargestellten oder auch die in Form besonderer Kalke und Salze isolierten Elemente einrechnen wollen. In den ersten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts wuchs vor allem dank der Anwendung elektrolytischer Methoden die Zahl der neu entdeckten Elementen stark an, so daß um das Jahr 1830 51 bis 52 Elemente isoliert oder bekannt waren. Als im Jahre 1869 das natürliche System der Elemente von Lothar Meyer und Mendelejeff aufgestellt wurde, betrug die Zahl der bekannten Elemente bloß 10 mehr, nämlich 62. Bis zum Jahre 1900 gelang es, in den Edelgasen eine ganz neue Gruppe aufzufinden und die wichtigsten seltenen Erden nachzuweisen, womit im periodischen System nur noch wenige Lücken durch die Entdeckung einiger anderer seltener Elemente zu schließen waren.

Für die Aufstellung des periodischen Systems der Elemente waren vor allem zwei Gesichtspunkte maßgebend, einmal die Anordnung nach steigendem Atomgewicht und andererseits die Gruppierung nach chemischen Analogien, das heißt nach chemisch ähnlichem Verhalten. Letztere Eigenschaften finden im periodischen System ihren Ausdruck in der gesetzmäßigen Änderung der Wertigkeit und der chemischen Affinität. Auch vom modernen Standpunkte aus wäre es zu Beginn des 19. Jahrhunderts nur möglich gewesen, nachstehende Gruppen zu erkennen: O, S und Te! N, P, As, Sb und Bi; Cu, Ag und Au; Cr, Mo, W und U. Als Döbereiner sich um sein Triadengesetz bemühte, waren nachstehende Gruppen des periodischen Systems bereits bekannt: (F), Cl, Br und J; O, S, Se und Te; N, P, As, Sb und Bi; Zn, Cd und Hg; Cu, Ag und Au; Ni, Pd und Pt; Co, Rh und Ir; Cr, Mo, W und U; Be, Mg, Ca, Sr und Ba; sowie Li, Na und K. Trotzdem war es Döbereiner um das Jahr 1829 ganz unmöglich, die tiefere periodische Gesetzmäßigkeit des natürlichen Systems der Elemente zu entdecken, weil dem vor allem die Unzulänglichkeiten der Atomgewichtsbestimmungen entgegenstanden. Auch die genialste Intuition vermag die Schranken, welche unvollkommene empirische Grundlagen bedeuten, nicht zu sprengen. Heute ist es nach-

träglich leicht, festzustellen, warum und an welchen Stellen seines Gedankenganges Döbereiner irrte. Verfolgen wir seine Überlegungen im Detail etwas genauer.

§ 5. Döbereiners Triadenlehre

J. W. Döbereiner versuchte schon im Jahre 1817 die Elemente nach ihrer chemischen Analogie⁵ zu gruppieren, wobei er fand, daß Atomgewicht und spezifisches Gewicht der Strontianerde «sehr nahe das arithmetische Mittel der spezifischen Gewichte und der Atomgewichte des Kalk und der Baryterde» seien. Auch in der Gruppe der Alkalien stehe das Natron in der Mitte zwischen Lithion und Kali. Im Jahre 1829 nahm Döbereiner seine Gedankengänge wieder auf, weil die Bestimmung der Atomgewichte des Jods und des Broms durch Berzelius die «früher in meinen Vorlesungen ausgesprochene Vermutung» bestätigen, «daß vielleicht das Atomgewicht des Bromes das arithmetische Mittel der Atommgewichte des Chlors und Jods sey».⁶ Döbereiner glaubt, daß «die Trias ein Gesetz für alle Gruppen chemischer Stoffe ist». Zwar fehle für die Gruppe des Phosphors und des Arseniks der mittlere Faktor, aber unzweifelhaft gehörten Schwefel, Selen und Tellur zu einer Gruppe, nämlich der Gruppe der ‚Säurebilder‘. Döbereiner stellt so vier Gruppen auf, die Gruppe der ‚Salzbilder‘ Cl, Br und J, die Gruppe der ‚Säurebilder‘ S, Se und Te, die Gruppe der ‚Alkalibilder‘ Li, Na und K und die Gruppe der ‚Erdalkalibilder‘ Ca, Sr und Ba. Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff ständen isoliert. Weitere Triaden glaubt Döbereiner in den ermetallischen ‚Alaunbildern‘ Eisenoxyd, Manganoxyd und Chromoxyd oder in Fe, Mn und Co, in Ni, Cu und Zn, in Pt, Ir und Os, sowie schließlich in Pd, Rh und «Pluran» erkennen zu können. «Ob Zinn und Cadmium, Antimon und Wismuth, Gold und Wolfram, oder Wolfram und Tantal usw. zusammengehören, und welches die fehlenden analogen Glieder derselben seyn mögen», wagt Döbereiner nicht zu entscheiden.

Die größten Schwierigkeiten ergaben sich für das Döbereinersche Triadensystem aus der Tatsache, daß er einerseits Triaden aus Teilen von vertikalen chemischen Gruppen, andererseits aus Teilen von horizontalen Perioden des natürlichen Systems der Elemente zu bilden versuchte.

⁵ *Versuch zu einer Gruppierung der elementaren Stoffe nach ihrer Analogie* von J. W. Döbereiner (aus Pogg. Ann. 1829).

⁶ l. c. S. 301.

Damit wurden unglücklicherweise zwei verschiedene Gesichtspunkte miteinander vermengt: im ersten Falle bestehen die Triaden aus je drei Elementen mit relativ großen Differenzen des Atomgewichtes, im letzteren Falle sind die Differenzen der Atomgewichte der drei zusammengestellten Elemente minimal.

Der entscheidende Grundgedanke des natürlichen Systems ist die Gliederung in Perioden, wobei die chemischen Gruppen ihre Unterteilung erlauben. Zur Zeit Döbereiners war es aber gänzlich ausgeschlossen, z. B. die zweite Periode des natürlichen Systems aus 7 Elementen als aus Elementen mit zunehmendem Atomgewicht gebildet zu erkennen, da gerade in dieser Periode die größte Unsicherheit herrschte über die Größe des Atomgewichtes. Auf Lithium mit dem Atomgewicht 20,474 (statt 6,9) folgte das Beryllium mit dem Atomgewicht 53,1 (statt 9,0), das Bor mit 21,8 (statt 10,8), worauf sich C, N, O, und F ungefähr mit den auch noch heute geltenden Atomgewichten anschlossen.

Die Schwierigkeit, gerade die zweite Periode des natürlichen Systems aufzufinden, mußte in den dreißiger und vierziger Jahren noch größer werden, als damals nahezu allgemein die Atomgewichte der wichtigen Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff halbiert wurden. Weitere Unstimmigkeiten ergaben sich aus der Verdoppelung der Atomgewichte von Natrium, Kalium, Silizium und Silber, den irrtümlichen Werten der Atomgewichte von Titan, Zirkon, Yttrium, Cer und Uran.

Die entscheidende Voraussetzung für die großen Leistungen von Lothar Meyer und Mendelejeff bildete die Bereinigung der Atomgewichte durch Cannizzaro:

«Es mußten zuerst die Grundsätze aufgefunden werden, nach denen die Atomgewichte aus den stöchiometrischen Bestimmungen sicher hergeleitet werden konnten, und dies gelang erst Cannizzaro ein Menschenalter nach der ersten Aufstellung der Triaden durch Döbereiner.»⁷

Der theoretische Versuch Döbereiners entspricht — wie wir feststellen konnten — vollkommen dem ihm zur Deutung verfügbaren experimentellen Material. Döbereiner war gar nicht in der Lage, weitere Gesetzmäßigkeiten in der Gruppierung der elementaren Stoffe nach chemischen Analogien⁸ ausfindig zu machen. In diesem Sinne erscheint seine Theorie lediglich als eine Art kondensiertes Spiegelbild der zu seinen Lebzeiten

⁷ Lothar Meyer in den Anmerkungen zu den *Anfängen des Natürlichen Systems der chemischen Elemente* (Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 66), S. 34.

⁸ Wie wenig derartige Zusammenhänge beachtet wurden, zeigt z. B. F. Wöhler. Er

experimentell gegebenen Tatbestände. Und was für die Lehrmeinungen Döbereiners gilt, trifft nicht minder für die anderen chemischen Theorien der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts zu, für die Atomtheorie Daltons, die Hypothesen von Prout und Avogadro, die dualistische Theorie der chemischen Anziehungskräfte von Berzelius, die Radikaltheorie, die Substitutions- und die Typentheorie. Immer wieder zwangen neue Erfahrungen die großen Chemiker des 19. Jahrhunderts auf dem Wege der theoretischen Deutung der chemischen Vorgänge weiterzuschreiten, bis eine erste umfassende Synthese in der Valenzlehre Couper-Kekulé und dem natürlichen System der Elemente gefunden werden konnte.

§ 6. Theorie und Experiment

Zusammenfassend können wir feststellen: Die chemischen Theorien und Systeme in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts spiegelten in weitgehender Treue den Stand des experimentellen Wissens ihrer Zeit wieder. In zahlreichen Fällen, wie z. B. der Atomtheorie Daltons oder den Hypothesen von Avogadro oder Prout wurde von den betreffenden Forschern ein einzelner Zusammenhang in genialer Intuition erfaßt und kühn verallgemeinert. Auf verhältnismäßig schmaler experimenteller Basis errich-

stellte in seinem *Grundriß der Unorganischen Chemie* (8. Auflage, Berlin 1845) auf Grund chemischer Analogie nachstehende Elementgruppen zusammen:

1. O, S, Se und Te
2. N, P, As und Sb
3. Cl, Br, J und F (!)
4. C, B (!) und Si
5. K, Na, Li, Ba (!), Sr, Ca und Mg (!)
6. Al, Be, Y, Tb, Er, Zr, Th, Ce, La, Didym
7. Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Cd (!), Sn, U (!)
8. Pb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Rh.
9. Pt, Ir, Au, Os
10. Ti, Ta
11. W, Mo, V, Cr (!)
12. H.

Es ist leicht ersichtlich, daß Wöhler das Atomgewicht überhaupt nicht berücksichtigt, sonst könnte er z. B. in der Gruppe der Halogene nicht das Fluor auf das Jod folgen lassen. Wöhlers Atomgruppen fassen die Elemente recht willkürlich nach chemischen Eigenschaften zusammen, weshalb z. B. das Lithium den Übergang von den Alkalimetallen zu den Erdalkalimetallen bilden muß. Immerhin entsprechen die Gruppen 1, 2, 3 und 5 ziemlich weitgehend den bekannten entsprechenden Gruppen des natürlichen Systems der Elemente.

tete Arbeitshypothesen und theoretische Extrapolationen gewinnen erst durch die historische Einordnung in den Werdegang der chemischen Theorie ihre gerechte Beurteilung. Wenn auch um die Jahrhundertwende die erbitterte Auseinandersetzung Prousts (1754—1826) mit Cl. L. Berthollet (1748—1822) über die Bedeutung des Gesetzes der konstanten Proportionen mit der Niederlage Berthollets endete, darf Berthollet doch für sich in Anspruch nehmen, daß er in einem gewissen Sinne als ein Vorläufer der Entdeckung des Massenwirkungsgesetzes bezeichnet werden darf. Und Prousts (1785—1850) Hypothese vom Jahre 1815, wonach der Wasserstoff der elementare Baustein der chemischen Grundstoffe sei, ist gerade von der modernen Atomphysik in einem ebenso umfassenden Sinne bestätigt worden durch den Nachweis, daß die Protonen die Atomkerne aufbauen, wie die dualistische Theorie der chemischen Affinität von Davy und Berzelius in Form der modernen Lehre von der Ionen- oder Salzbindung. Diese Tatsache ist nicht so unverständlich. Sie ergibt sich ungezwungen aus der experimentellen Basis der naturwissenschaftlichen Forschung: Jede brauchbare wissenschaftliche Hypothese kann bloß durch Verallgemeinerung von Beobachtungen und Experimenten gewonnen werden. Sie muß zum mindesten jenen experimentellen Kern enthalten, zu dessen Erklärung sie aufgestellt wurde. Umfassendere, besser ausgebaute, vollkommeneren Theorien können elementare Tatsachen, welche zur Aufstellung älterer Hypothesen gedient haben, nicht eliminieren. Im Gegenteil. So wachsen mit der Entwicklung einer Fachwissenschaft die einzelnen zunächst voneinander isolierten und scheinbar voneinander unabhängigen theoretischen Vorstellungen immer mehr zu einem kohärenten, innerlich zusammenhängenden theoretischen System zusammen, dessen Verifikation nicht durch einzelne Beobachtungen, sondern durch die Gesamtheit der experimentellen Tatsachen gegeben ist. Was immer wieder im Laufe der Entwicklung der Wissenschaften geändert, verworfen oder ersetzt werden mußte, waren nicht die konkreten Erkenntnisse (falls es sich um zuverlässige Beobachtungsergebnisse handelte), sondern nur die oft recht voreiligen, spekulativen Verallgemeinerungen eines allzuschmalen Bereiches von gesicherten Erfahrungstatsachen. Die neuere Theorie, die modernere Auffassung ist gewöhnlich keine «Widerlegung» der älteren Lehre, sondern lediglich ihre Erweiterung oder Verfeinerung, oft auch das Ergebnis einer gedanklichen Synthese scheinbar gegensätzlicher Meinungen. Gerade die Entwicklung der chemischen Theorien in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts bildet eine prachtvolle Bestätigung dieser

Überlegungen. Nahezu alle chemischen Theorien dieser Zeit sind in dieser oder jener Form in das Gebäude der modernen Chemie übernommen worden, geändert hat sich bloß die Beurteilung der relativen Bedeutung der einzelnen Lehrsätze. Was früher oft überwertet wurde, wird in der Folge allzuoft unterschätzt und umgekehrt. Deshalb ist als eine der wichtigsten Aufgaben der geschichtlichen und philosophischen Betrachtung der einzelnen Fachwissenschaften die Fixierung des Gültigkeitsbereiches theoretischer Lehren zu bezeichnen, um das Gedankengut der Wissenschaft zwischen der Szylla der dogmatisch-schematisierenden Verallgemeinerung und der Charybdis der ungeordneten Vermehrung des Einzelwissens durchsteuern zu können. Erst aus der Einsicht in die Relativität der theoretischen Spekulation kann der Weg zu einer undogmatischen, «dialektischen» Auffassung der Wissenschaftstheorie gefunden werden, wonach jedes wissenschaftliche System theoretisch «offen», grundsätzlich jederzeit als revisions- und erweiterungsfähig zu betrachten ist.

Tabelle 1: *Zeittafel der wichtigsten chemischen Entdeckungen und Theorien von Lavoisiers Oxydationstheorie bis zur Aufstellung des natürlichen Systems der Elemente*

Zeit	Wichtige Entdeckungen, Zahl der bekannten Verbindungen	Wichtige Hypothesen und Theorien
<i>Von 1800</i>		
1787	21 Grundstoffe (13 Metalle), 7 Alkalien und Erden, 18 gasförmige Verbindungen, 359 anorganische und 476 organische Salze, 32 organische Stoffe	Morveau, Lavoisier, Berthollet, Fourcroy formulieren die neue chemische Nomenclatur in <i>Méthode de nomenclature chimique</i>
1789		Zusammenfassende Darstellung der Oxydationstheorie durch Lavoisier im <i>Traité Élémentaire de Chimie</i> (erstmalig entwickelt 1772/73). Säuren bestehen nach Lavoisier aus Sauerstoff und einem Radikal. (Quantitative Gleichungen)
1794		Gesetz der konst. Proportionen (J. B. Richter)

Zeit	Wichtige Entdeckungen, Zahl der bekannten Verbindungen	Wichtige Hypothesen und Theorien
1799	Nach den Zeittafeln von E. O. v. Lippmann bis 1799 etwa 35 organische Verbindungen, 28 organische Öle, 20 organische Säuren und 20 organische Salze bekannt	
1801—1820		
1800	Zersetzung des Wassers durch die Voltasäule (Nicholson und Carlisle)	
1803	Messung der Absorption der Gasarten durch Wasser und andere Flüssigkeiten (Dalton)	In dieser Abhandlung erste Atomgewichtstabelle (Verhältnis der Gewichte der kleinsten Teilchen von gasförmigen und andern Körpern); Gesetz der multiplen Proportionen (Dalton)
1806/7	Davy entdeckt durch Elektrolyse die Alkalimetalle	
1808	Gay Lussac bestimmt die Dichte von Gasen und entdeckt das chemische Volumgesetz	Atomtheorie (Dalton, <i>A new System of Chemical Philosophy</i> , mit 20 ungenauen Atomgewichten von einfachen Atomen, binären [usw.] Atomen von Verbindungen). Gesetz der multiplen Proportionen (W. H. Wollaston). Berzelius unterscheidet Unorganische und Organische Chemie
1811	Nach Berzelius gilt das Gesetz der multiplen Proportionen auch für organische Stoffe	Avogadros Hypothese («Versuch der Methode, die relativen Massen der Elementarmolekeln der Stoffe, und die Verhältnisse, nach welchen sie in Verbindungen eintreten, zu bestimmen»). Unterscheidet «molécules élémentaires» und «molécules intégrantes»
1814		Berzelius führt für die Elemente Symbole ein («Versuch, ein rein wissenschaftliches System der Minerale auf der elektrochemischen Theorie und der chemischen Proportionen-

Zeit	Wichtige Entdeckungen, Zahl der bekannten Verbindungen	Wichtige Hypothesen und Theorien
		lehre zu gründen.); diese werden aber erst gegen 1840 häufiger angewendet
1815	Organische Elementaranalyse mit Kupferoxyd (Gay Lussac). Optische Aktivität von Rohrzucker, Weinsäure usw. (Biot und Seebeck)	Hypothese von Prout (Annals of Philosophy. Wasserstoff das Urelement)
1817	Genauigkeit der Analysen von Berzelius $\frac{1}{2}$ bis 1 %	1. Auflage des <i>Lehrbuches der Chemie</i> von Berzelius
1819	Mitscherlich entdeckt den Isomorphismus. Dulong und Petit bestimmen aus der spezifischen Wärme von 13 Elementen die Konstanz der Atomwärme. Nach Lippmann bisher etwa 85 wichtige organische Verbindungen, 38 organische Säuren, 30 organische Öle, 20 organische Salze untersucht	Berzelius anerkennt die elementare Natur des Chlors und stimmt der von Gay-Lussac 1814 aufgestellten Lehre der Wasserstoffsäuren zu. Dualistische Theorie der chemischen Verbindungen allgemein anerkannt (Davy-Berzelius)
<i>1820—1839</i>		
1821	Avogadro veröffentlicht richtige erste Analysen von Alkohol, Äther, Halogenäthylen und Harnstoff	
1823	Kontaktwirkung von Platinschwamm (Döbereiner)	
1825	Faraday isoliert Benzol aus dem Steinkohlengas	
1826	Berzelius nimmt die Atomgewichte von O = 16 und S = 32 (bezogen auf H = 1) an	Gmelin macht auf gewisse Regelmäßigkeiten der Atomgewichte aufmerksam
	Berzelius anerkennt, daß organische Stoffe andere Gesetze als die anorganischen befolgen	
1828	Umlagerung von cyansaurem Ammonium in Harnstoff (Wöhler). Berzelius veröffentlicht eine Atomgewichtstabelle mit 52 Atomgewichten	Erste Radikaltheorie (Ätherintheorie von Dumas und Boullay)

Zeit	Wichtige Entdeckungen, Zahl der bekannten Verbindungen	Wichtige Hypothesen und Theorien
1829	Ohm entdeckt das später als Ohmsches Gesetz bezeichnete elektrische Stromgesetz. Nach E. O. v. Lippmann von 1820 bis 1829 etwa 30 wichtigere organische Verbindungen und 15 organische Säuren entdeckt	Döbereiner formuliert seine Triadenlehre
1830	Stickstoffbestimmung für organische Verbindungen (Dumas, verbessert 1833)	Berzelius stellt den Begriff der Isomerie auf
1831	Organische Elementaranalyse ausgebaut (Liebig)	
1832	<i>Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure</i> (Wöhler und Liebig)	Berzelius akzeptiert vorübergehend die Ätherintheorie
1833	Faraday veröffentlicht seine Untersuchungen über die Elektrolyse	Liebig begründet die Radikaltheorie
1834	Dumas entdeckt in mit Chlor gebleichten Kerzen chlorhaltige Substitutionsverbindungen	Dumas stellt die Substitutionstheorie auf
1835	Laurent erzeugt Chlor- und Nitronaphthaline. Berzelius führt etwa 3400 anorganische Verbindungen in der 5. Auflage seines Lehrbuches an	Laurent erweitert die Substitutionstheorie zur Kerntheorie
1836		Berzelius führt den Begriff der katalytischen Kraft ein
1837	<i>Untersuchungen über die Kakodylreihe</i> (von R. Bunsen bis 1843 weitergeführt)	Liebig schließt sich Dumas an
1838	Dumas erzeugt Trichloressigsäure	Liebig definiert das zusammengesetzte Radikal und den Begriff der mehrbasischen organischen Säure
1839	Nach E. O. von Lippmann bis 1839 200 wichtigere organische Verbindungen, 70 organische Säuren, 22 wichtigere organische Salze, 30 organische	Dumas erweitert die Substitutionstheorie zur Typentheorie. Gerhardt entwickelt die « <i>théorie des restes</i> » und der gepaarten Verbindungen

Zeit	Wichtige Entdeckungen, Zahl der bekannten Verbindungen	Wichtige Hypothesen und Theorien
	Öle. Es sind erst etwa 12 verschiedene Kohlenwasserstoffe bekannt, darunter Benzol, Toluol, Naphtalin, Anthracen, Methan, Äthylen, Terpeninöl, Butylen	
1840—1859		
1840	Anilin aus Indigo gewonnen (Fritzsche). Das Atomgewicht des C = 12 (Dumas, Stas)	
1843	Liebig erwähnt in seinem <i>Lehrbuch der organischen Chemie</i> gegen 880 organische Verbindungen, davon 194 organische Säuren, 3 Alkohole, 2 Aldehyde, 23 Äther	Gerhardt stellt homologe Reihen (organische Säuren usw.) zusammen. Liebig definiert die organische Chemie als Chemie der zusammengesetzten Radikale
1845	Kolbe synthetisiert die Essigsäure aus Schwefelkohlenstoff; Hofmann entdeckt gechlorte und gebromte Aniline	Berzelius akzeptiert die Substitutionstheorie
1846		Gerhardt erkennt, daß allen organischen Verbindungen Kohlenstoff gemeinsam ist
1848	Kolbe stellt durch Elektrolyse von Fettsäuren, Frankland mit Zink und Halogenalkylen Kohlenwasserstoffe her	Gerhardt unterscheidet Atome und Moleküle
1849	Wurtz entdeckt zusammengesetzte Ammoniakverbindungen (Alkylamine)	Hofmann führt den Ammoniaktypus ein
1850		Williamson ordnet Alkohol und Äther dem Wassertypus zu (erste richtige Äthertheorie). Im folgenden Jahre führt Williamson den Begriff des mehrbasischen Radikals ein, setzt z. B. CO äquivalent 2H.
1851		

Zeit	Wichtige Entdeckungen, Zahl der bekannten Verbindungen	Wichtige Hypothesen und Theorien
1852		Franklands erster Hinweis auf die Wertigkeit (Ann. Chem. Pharm. 85, 368). Gerhardt formuliert die Typentheorie
1853	Gerhardt unterscheidet primäre, sekundäre und tertiäre Amide. Kolbe bezeichnet die Essigsäure als Methylkohlenensäure	Sättigungskapazität (Falkland auf Grund seiner Untersuchungen von Metallalkylen)
1856		Ausbau der Typentheorie durch Gerhardt
1857		Mechanische Wärmetheorie (Clausius). Kekulé stellt das Methan als besonderen Typus auf (C ist vieratomig, vierbasig; Begriff der gemischten Typen)
1858	Grieß entdeckt die Diazoverbindungen	Kekulé und Couper stellen die Atomverkettungstheorie auf, führen Formeln mit Bindestrichen ein Cannizzaro druckt seinen zunächst unbekannt bleibenden <i>Sunta di un corso di filosofia chimica</i> (Anerkennung von Avagadros Hypothese)
1859	Asymmetrie organischer Verbindungen (Pasteur). Direkte Synthese von Kohlenwasserstoffen im Flambogen (Berthelot)	Organische Chemie = Chemie der Kohlenstoffverbindungen (Kekulé, Kohlenstoff ist vierwertig, graphische Formeln)
1860—1870		
1860		An der Chemikerversammlung in Karlsruhe wird Cannizzaros <i>Lehrgang der theoretischen Chemie</i> verteilt. Ein-, zwei-, drei- und vierwertig (Erlenmeyer). Kinetische Gastheorie (Maxwell). Aromatische Körper, Fettkörper (Kekulé). Aliphatische Verbindungen (Hofmann)
1861	Anilingelb der erste Azofarbstoff	Chemische Struktur (Butlerow). Kolloide (Graham)

Zeit	Wichtige Entdeckungen, Zahl der bekannten Verbindungen	Wichtige Hypothesen und Theorien
1864	Schorlemmer weist Identität von Äthylwasserstoff und Dimethyl nach	Massenwirkungsgesetz (Guldberg und Waage)
1865	Genaue Atomgewichte (Stas)	Benzoltheorie (Kekulé). Tetraedermodell des C (Kekulé)
1867		
1868	Synthese des Alizarins (Graebe und Liebermann)	Naphtalinformel (Graebe)
1869	6H-Atome im Benzol gleichwertig (Ladenburg)	Natürliches System der Elemente (Lothar Meyer und Mendelejeff)
1870	S und P Bestimmung in organischen Verbindungen (Carius)	

Tabelle 2: *Die Entdeckung der Elemente*

Es ist unmöglich, eine eindeutige chronologische Übersicht über die Entdeckung der Elemente aufzustellen. Welcher Zeitpunkt darf als Entdeckung eines Elementes angenommen werden, die Isolierung von besonderen Verbindungen, die Reindarstellung, der spektroskopische oder chemische Nachweis? Viele «Kalke» waren schon viel früher als das reine Element bekannt. Lavoisier kannte das Fluor bereits als Radikal, trotzdem das elementare Fluor erst 1887 durch Moissan dargestellt werden konnte. Tantal wurde 1801 entdeckt, 1818 als spröde Körner erhalten, aber erst 1904 rein gewonnen; die analogen Daten für Niob lauten 1839/44 und 1898 oder 1907.

A. Im Altertum bekannte Elemente

As?, Ag, Au, C, Cu, Fe, Hg, Pb, S, Sb (?), Sn, Zn (?)

B. Bis zum 17. Jahrhundert entdeckte Elemente

As (Albertus Magnus um 1250, von Brandt 1733 rein dargestellt), Zn (Paracelsus 1520?), Bi (Agricola 1529? Paracelsus?), Sb (Basilius Valentinus Ende 16. Jahrhundert), P (Brand und Kunkel 1669).

C. Im 18. Jahrhundert entdeckte Elemente

Pt (1715, evtl. schon 16. Jahrh.), Co (1733, evtl. schon im 14. Jahrhundert bekannt), Ni (1751), H (1766 durch Cavendish, schon 1661 erwähnte R. Boyle «brennbare Luft»), O (1771 durch Scheele und Priestley), N (1772 durch D. Rutherford), Cl und Mn

(1774 durch Scheele), W (1781 Scheele) 1783 (De Lhyart, rein 1850 durch Wöhler), Te (1782 Müller v. Reichenstein), Mo (1782/1790 P. J. Hjelm, reines Metall 1895 Moissan), Cr (1787 Vauquelin), F ? (Lavoisier ?, rein 1887 durch Moissan).

D. Von 1801 bis 1830 entdeckte Elemente

Rh und Pd (1803 durch Wollaston), Os und Ir (1803 durch Tennant), V (1804 durch Del Rio, 1867 rein durch Roscoe), Na und K (1807 durch Davy, die Natron- und Kalierde waren schon lange bekannt), Ca, Sr, Ba und Mg (1808 durch Davy; Kalkerde schon lange bekannt; Strontiumoxyd 1790 durch Crawford als besondere Erde nachgewiesen; Baryterde 1774 durch Scheele entdeckt; Magnesia schon zu Beginn des 18. Jahrhunderts bekannt), B (1808 durch Gay Lussac und Thenard aus der seit 1702 bekannten Borsäure), J (1811/12 durch Courtois), Ce (1814 durch Berzelius?, Vauquelin und Mosander 1825), Ta (1816 Children?, 1824 Berzelius unrein, 1904 durch Bolton rein), Cd (Hermann und F. Strohmeyer 1817), Li (1817 durch A. Arfvedson, reines Metall 1818 durch Davy), Se (1817 durch Berzelius im Bleikammerschlamm), Si (1824 Strohmeyer und Berzelius amorphes Si, 1855 H. S.-C. Deville krist. Si; 1811 «Kieselerde» als Säure erkannt durch Smithson), Zr (1824 Berzelius, 1789 Zirkonerde nachgewiesen durch Klaproth), Al (1825 Oerstedt aus Al-Amalgam, 1827 Wöhler elektrolytisch), Br (1826 durch Balard), Be (1828 durch Wöhler und Brossy; Beryllerde 1798 durch Vauquelin im Beryll entdeckt), Th (1828 durch Berzelius als ThO₂, reines Metall 1882 durch Nilson).

E. Zwischen 1831 und 1870 entdeckte Elemente

La (1839 durch Mosander), Y (1843 durch Mosander, 1794 als «Erde» durch Gadolin erstmals nachgewiesen), Nb (1844 durch Rose als Oxyd, unrein durch Blomstrand 1866, 1879 durch Roscoe, rein erst 1907 durch Bolton), Ru (1845 durch Claus), Ti (1857 aus TiO₂ [1791] durch Wöhler und Cl. St. Deville, rein 1859 durch Moissan). Cs (1860 spektroskopisch durch Bunsen), Tl (1861 spektr. durch Crookes), Rb (1861 spektr. durch Bunsen), In (1863 spektr. durch Reich und Richter.)

F. Elemente, welche nach der Aufstellung des natürlichen Systems der Elemente entdeckt wurden

Ga (1875 durch L. de Boisbaudran als Ecaluminium vorausgesagt), Sc (1879 durch Nilson, als Ecalabor vorausgesagt), Ge (1886 durch Clemens Winkler, als Ecasilizium vorausgesagt), Seltene Erden: Ho (1878), Sm und Tu (1879), Er und Gd (1880), Nd und Pr (1885), Dy (1886), Eu (1892), Tb (1904), Yb und Cp (1906), Re und Ma (1925 durch Noddack und Tacke), Hf (1922 durch Hevesy und Coster), Il (1926) (Nachweis erfolgte als neues Oxyd oder durch besondere Absorptionsbanden oder neue Röntgenspektrallinien).

Edelgase: He, Ar, Kr und X (1895), Ne (1898), Em (1900).

Radioaktive Elemente: Ra (1898 durch Marie und Pierre Curie), Po (1899 durch M. Curie), Ac (1900 durch Debierne), Pa (1918 durch Hahn und Meitner), Np und Pu (1940).