

Vol. $\frac{1}{2}\text{Di}_2\text{O}_3 = 24.5$; Vol. $\text{Di} = 22.4$; Volum für 1 Sauerstoffatom im Di_2O_3 ergibt sich zu + 1.4.

Vol. $\frac{1}{2}\text{Di}_2\text{O}_5 = 34.8$; Vol. $\frac{1}{2}\text{Di}_2\text{O}_3 = 24.5$; Volum für das vierte und fünfte Sauerstoffatom im Di_2O_5 ergibt sich zu + 10.3, also eine Zahl, wie sie bei basischen Oxyden nicht mehr vorkommt.

Die vollständige Ueberführbarkeit des Didymoxyds in das Pentoxyd ist die einzige chemische Reaktion zur Erkennung der Reinheit der Didympräparate.

Reine Lanthanpräparate wurden durch sechsmaliges UmkrySTALLISIREN von rohem Lanthansulfat (durch Ausscheiden bei 35°) und mehrmaliges Erschöpfen mit Ammoniumnitrat dargestellt. Das Chlorid lieferte das Funkenspectrum des reinen Lanthans. Das Atomgewicht wurde im Mittel zu 138.88 gefunden, übereinstimmend mit Marignac und Cleve u. A. Demnach ist die runde Zahl 139 als das wahre Atomgewicht dieses Elementes anzusehen. Präparate, welche auf die Zahl $\overset{\text{III}}{\text{La}} = 135$ oder $\overset{\text{IV}}{\text{La}} = 180$ hinzudeuten schienen, erwiesen sich bei der spectroscopischen Prüfung des elektrischen Funkens als yttriumhaltig.

23. B. Brauner: Ueber die Stellung der seltenen Erdmetalle im periodischen System der Elemente.

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

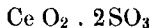
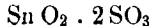
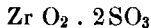
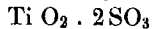
Von der Beantwortung der Frage über die Stellung der seltenen Erdmetalle im periodischen System scheint die weitere Giltigkeit des letzteren wesentlich abhängig zu sein. Die HH. Nilson und Pettersson¹⁾ bemerken am Schlusse ihrer Abhandlung über das Beryllium: »Und wenn einmal die Chemie der seltenen Erdmetalle durchforscht wird, wohin kommen dann alle die Grundstoffe, deren Zahl schon heute eine so unerwartete Höhe erreicht hat und ohne Zweifel noch grösser werden wird? Bei Betrachtung sämmtlicher dahin gehörender Elemente, deren Atomgewichte noch nicht sicher festgestellt sind, bemerken wir, dass die Schwierigkeiten schon jetzt gross, ja unüberwindlich sind, wenn es gilt eine Stelle für Erbium und Itterbium mit ihren genau fixirten Atomgewichten $\text{Er} = 166$ und $\text{Yb} = 173$ zu finden, welche ihre Verwandtschaften mit anderen ihnen nahestehenden Grundstoffen ausdrücken könnte. Nach alledem dürfte man sagen, dass das periodische Gesetz in seinem jetzigen Zustande kaum als ein adäquater Ausdruck unserer gegenwärtigen Kenntniss der Elemente angesehen werden kann.«

¹⁾ Nilson und Pettersson, diese Berichte XIII, 1459.

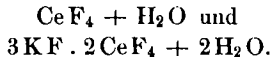
Die schwedischen Gelehrten gehen dabei stillschweigend von der Annahme aus, dass die hauptsächlichsten, d. h. die für die Valenz am meisten charakteristischen Oxyde der Elemente: Beryllium, Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Didym, Terbium, Samarium, $Y\alpha$, $Y\beta$ (von Marignac) Erbium, Holmium und Thullium (Cleve), Ytterbium und der noch sehr ungenügend studirten Elemente X (Soret) und Decipium (Delafontaine) nach der Formel R_2O_3 zusammengesetzt sind, und deshalb alle diese Elemente in die dritte Gruppe des Systems gestellt werden müssten. In dieser Gruppe giebt er aber höchstens sechs Plätze, die von solchen Elementen eingenommen werden könnten, während alle angeführten sechzehn Erdmetalle darin keineswegs unterzubringen sind.

Aus den in der vorhergehenden Abhandlung kurz angeführten Versuchen geht hervor, dass nicht alle seltenen Erdmetalle nach der Zusammensetzung der Oxyde R_2O_3 , d. h. in die dritte Gruppe in's System zu stellen sind.

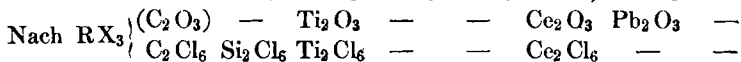
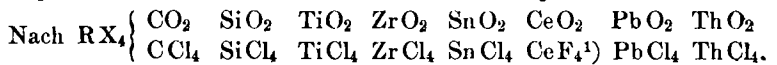
Das Cerium findet, mit dem Atomgewicht 141 (Hillebrand, Bührig) und dem höheren Oxyd CeO_2 , seine Stellung in der IV. Gruppe, 8. Reihe (vergl. die beigefügte Tafel). Das Ceroxyd ist bekanntlich beim Glühen, selbst im Wasserstoffgase, sehr beständig, und bildet Salze, welche denen der übrigen Elemente der vierten Gruppe analog zusammengesetzt sind, z. B. die Sulfate (abgesehen von dem theils noch unbekanntem Krystallwassergehalt):



Für die Stellung des Ceriums in der IV. Gruppe sprechen auch die Verbindungen:



Das Cerium kommt den Elementen jener Gruppe auch durch den Umstand nahe, dass es neben Verbindungen nach der höheren Form RX_4 auch solche nach der niederen Form RX_3 bildet:



Das Didym kommt, mit dem Atomgewicht 146.6 und den Verbindungen:



1) Oder $CeCl_4$, welches aber nur als gelbbraunes Salz in Lösung bekannt ist.

in die V. Gruppe, 8. Reihe zu stehen. Das Vanadium und Wismuth, welche ebenfalls zu der fünften Gruppe im System gehören, geben Pentoxyde, die gleich dem Didympentoxyd als Superoxyde reagiren.

Das specifische Volum des Didympentoxyds, Vol. $\frac{1}{2}$ Di_2O_5 ist = 34.8, und mit dieser Zahl findet das Didym seine Stellung in der V. Gruppe, 8. Reihe, wenn man die specifischen Volumina der höheren Oxyde dem periodischen System entsprechend anordnet¹⁾. Dasselbe gilt von dem Volum eines Atoms Sauerstoff in den höheren Oxyden:

V	Nb	Di	Ta
+ 6.6	+ 6.6	+ 5.0	+ 4.8.

Eine fernere Analogie mit den Elementen der fünften Gruppe findet das Didym auch darin, dass es ein Bestreben zeigt, die niedere Form RX_3 in seinen Verbindungen anzunehmen. Dies ist besonders auch beim Wismuth der Fall, so dass geraume Zeit von fünfatomigen Verbindungen dieses Elementes gar keine Rede war²⁾. Folgende Zusammenstellung zeigt die analogen Verbindungen der drei- bis fünfwerthigen Elemente:

Nach RX_5	N_2O_5	P_2O_5	V_2O_5	As_2O_5	Nb_2O_5	Sb_2O_5	Di_2O_5	Bi_2O_5
Nach RX_3	N_2O_3	P_2O_3	V_2O_3	As_2O_3	Nb_2O_3	Sb_2O_3	Di_2O_3	Bi_2O_3
	NCl_3	PCl_3	VCl_3	AsCl_3	NbCl_3	SbCl_3	DiCl_3	BiCl_3
	NOCl	—	VOCl	AsOCl	—	SbOCl	DiOCl	BiOCl

Nicht nur die Elemente der 8. Reihe (vom Cer angefangen), sondern auch die der 11. Reihe treten, neben den Grenzformen, meistens mit niederen Verbindungsformen auf:

Gruppe:	I	II	III	IV	V
	Au_2O	Hg_2O_2	Tl_2O_3	Pb_2O_4	Bi_2O_5
		Hg_2O	Tl_2O	Pb_2O_3	Bi_2O_4
				Pb_2O_2	Bi_2O_3
					Bi_2O_2 .

Dass das Lanthan, $\text{La} = 139$, mit dem Oxyd R_2O_3 in der III. Gruppe, 8. Reihe als Analogon von Sc, Y und Yb seinen Platz findet, dürfte wohl jetzt allgemein angenommen werden. Demnach finden die Ceritmetalle mit den Atomgewichten, die ihnen auch der Dulong-Petit'schen Regel zufolge zukommen, ihre Stellung im System als:

III	IV	V
La	Ce	Di
139	141.6	146.6.

Wenn es bisher nicht gelungen ist, auch für die übrigen seltenen Erdmetalle die entsprechenden Plätze im System zu finden, so dürfte die Ursache davon vorzugsweise darin liegen, dass die meisten dieser Elemente noch nicht mit Rücksicht auf das periodische System

¹⁾ Vergl. Brauner und Watts, diese Berichte XIV, 48.

²⁾ Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, S. 175.

der Elemente studirt sind. Erst nachdem die zahlreichen seltenen Erden im reinen Zustande dargestellt und ihre, sowie ihrer Verbindungen Eigenschaften studirt sind, wenn wir ferner bei den meisten die Zusammensetzung der höheren Oxyde festgestellt haben, erst dann wird es hoffentlich gelingen, auch die übrigen seltenen Erdmetalle in das natürliche System der Elemente einzureihen.

Aus der beigelegten Tafel sieht man, dass es bereits gelungen ist, die besser studirten seltenen Erdmetalle im periodischen System unterzubringen. So steht das Beryllium¹⁾, dessen Oxyd eine zweiwerthige seltene Erde ist, als II—2²⁾. In der dritten Gruppe stehen das Sc, Y, La, Yb, in der vierten befindet sich neben Titan und Zirkonium das Cer und Thorium, in der fünften bis jetzt nur das Didym.

Die Frage über die Stellung der unzureichend studirten Elemente lässt sich selbstverständlich noch nicht mit Bestimmtheit beantworten, doch es lässt sich vermuthen, dass das Terbium, Tb = 148—149 mit einem höheren Oxyd Tb₂O₆ in die sechste (VI—8) und das Erbium, Er = 166 mit einem Superoxyd Er₂O₅ in die fünfte Gruppe (V—9) eingereiht werden könnten. Der Verfasser erlaubt sich an die Chemiker, denen solche äusserst seltene Präparate zur Verfügung stehen, die Bitte zu richten, zur Darstellung von höheren Oxyden Versuche anzustellen, da er dieselben, aus naheliegenden Gründen, selbst nicht ausführen kann.

Es ist jedenfalls etwas frühzeitig das periodische System in seiner jetzigen Form zu verwerfen, bevor die seltenen Elemente in der oben angedeuteten Richtung studirt sind. Im Gegentheil erweist sich das periodische System schon jetzt in vielen Fällen als Grundlage und Richtschnur bei Experimenten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Als Beweis davon, möchte ich nur die verdienstvollen Untersuchungen von Seubert³⁾ über die Atomgewichte von Iridium und Platin, oder die von Zimmermann⁴⁾ über die Verbindungen des Urans, anführen.

In Bezug auf einige andere, von den Hrn. Nilson und Pettersson gegen das periodische System gemachte Einwände erlaube ich mir auf meine ausführliche Abhandlung (Monatshefte der Chemie) hinzuweisen.

Owens College, Manchester.

¹⁾ Vergl. Brauner, diese Berichte XIV, 53.

²⁾ So bezeichne ich der Kürze halber nach Mendelejeff mit der römischen Zahl die (verticale) Gruppe, und mit der arabischen die (horizontale) Reihe, um die Stellung des Elementes im System anzudeuten.

³⁾ Seubert, diese Berichte XI, 1767; XIV, 865.

⁴⁾ Zimmermann, diese Berichte XIV, 440 und 1934.

Das periodische System der Elemente.

Gruppen	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Reihen	(R X ₇) R ₂ O	(R X ₆) R ₂ O ₂	(R X ₅) R ₂ O ₃	R H ₄ R ₂ O ₄	R H ₃ R ₂ O ₅	R H ₂ R ₂ O ₆	R H R ₂ O ₇	(R ₂ H) (R ₂ O ₈) } Verbindungs- formen
1.	1 Li							
2.	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
3.	23 Na	24 Mg	27 Al	28 Si	31 P	32 S	35.5 Cl	
4.	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56, Co 59, Ni 59, Cu 63
5.	(63 Cu)	65 Zn	69 Ga	72 ?	75 As	78 Se	80 Br	Ru 104, Rh 104, Pd 106, Ag 108
6.	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 90	Nb 94	Mo 96	? 100	
7.	(108 Ag)	112 Cd	114 In	118 Sn	120 Sb	126 Te	127 J	
8.	Os 133	Ba 137	La 139	Ce 141.6	Di 146.7	Tb 148.8 ?	Sm 150 ?	? 152, ? 153, ? 154, ? 156
9.	156 ?	158 ?	? 159 Ya?	162 ?	166 Er?	167 ?	? 169 Tm?	
10.	? 170	? 172	Yb 173	? 177	Ta 182	W 184	? 190	Os 193 ¹⁾ , Jr 193, Pt 195, Au 197
11.	(197 Au)	200 Hg	204 Tl	207 Pb	210 Bi	? 214 Ng?	219 ?	
12.	? 221	? 225	? 230	Th 234	? 237	U 240	? 244	

¹⁾ Aus der Dampfdichte des Os O₄ (Deville und Debray, Ann. chim. phys. (3) 56, 476) ergibt sich die Zahl 193 als Atomgewicht des Osmiums.

Nachschrift. Soeben habe ich das 8. Heft des Journals der russisch chemischen Gesellschaft erhalten, und ersehe daraus, dass Hr. Mendelejeff in der Sitzung der Gesellschaft vom 20. October eine längere Mittheilung über die seltenen Erdmetalle gemacht hat, deren Hauptinhalt ich hier kurz anführen will.

Gegenwärtig sind neben den Elementen Ce, La, Di, Y nur das Scandium Sc und Ytterbium Yb als genügend untersucht anzusehen. Die übrigen Erdmetalle, besonders diejenigen mit Absorptionsspectrum enthalten höchst wahrscheinlich noch Beimischungen. Vom ehemaligen »Erbium« wurde z. B. nachgewiesen, dass es neben Er noch Sc, Yb, Tb u. s. w. enthält. Das Scandium besitzt unzweifelhaft die Stellung III—4, da die Eigenschaften seiner Verbindungen mit denen des hypothetischen »Ekabors« übereinstimmen. Ebenso stehen die Elemente Y, La, Ce, Th in den paaren Reihen des Systems, in der Nähe von Ti, Zr, Nb, Ta, mit denen sie auch in der Natur gemeinschaftlich vorkommen. Auch die Haupteigenschaften des Ytterbiums $Yb = 173$ entsprechen denen der analogen Elemente $Sc = 44$, $Y = 89$, $La = 138$; nur das specifische Volum des Oxyds ist etwas kleiner, als man erwarten würde. Die Stellung des Didyms in der V. Gruppe, mit dem niederen Oxyd Di_2O_3 und dem höheren Oxyd Di_2O_5 wurde jetzt durch neue, noch nicht publicirte und mir (Mendelejeff) brieflich mitgetheilte Untersuchungen des Hrn. Brauner festgestellt.

Demnach finden die best studirten seltenen Erdmetalle schon jetzt einen bestimmten Platz in dem periodischen System der Elemente, und es ist bis jetzt nicht nothwendig, wie die Hrn. Nilson und Pettersson (diese Berichte XIV, 1459) meinen, dieses System umzuändern; die übrigen Erdmetalle müssen besser studirt werden, bevor man über dieselben richtig urtheilen kann. Hr. Mendelejeff hält die folgenden Umstände, die bisher bei Untersuchungen über seltene Erden nur wenig in Betracht gezogen wurden, für besonders wichtig: 1) Darstellung und Studium der höheren Oxydationsstufen, besonders ihre Bildung bei Gegenwart von Alkalien und kräftigen Oxydationsmitteln; 2) die Möglichkeit der Existenz basischer Salze, wie UO_2X_2 , $ZrOX_2$ und 3) die Existenz verschiedener Modificationen desselben Oxyds (z. B. Thorerde). Hr. Mendelejeff zeigt auf einer Tabelle (auf welcher er den seltenen Elementen Be, Sc, Y, La, Ce, Di, Yb und Th dieselben Stellungen ertheilt, wie dies in der oben angeführten Tafel der Fall ist. B. B.), dass neben den besser studirten Erdmetallen für die unzureichend studirten noch mehrere freie Plätze im System bleiben.

Hr. Mendelejeff bemerkt ferner, dass das von den Hrn. Nilson und Pettersson vorgeschlagene Zurückgehen auf die ehemalige Formel der Beryllerde Be_2O_3 nicht zulässig sei, denn bei dem Uebergang vom Li zum B und C durch Be sei für das letztere genau die-

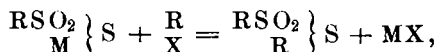
selbe Zahl als Atomwärme zu erwarten gewesen, wie sie von den genannten Forschern für das Beryllium gefunden wurde. Mit abnehmender Flüchtigkeit nimmt die Atomwärme ab in der Reihe: Li (6.6), Be (3.8), B (2.6), C (2.4), ebenso wie in der Reihe: Na (6.7), Mg (5.9), Al (5.5), Si (4.6).

10. December 1881

24. Robert Otto: Synthese der sogenannten Alkyldisulfoxyde.

[Aus dem chem. Laborat. der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Die Synthese der Sulfone aus den Alkalisalzen der Sulfinsäuren und den Halogenverbindungen der Alkoholradikale, welche ich gelegentlich meiner zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren unternommenen Arbeit aufgefunden und über die ich bereits der Gesellschaft Bericht erstattet habe¹⁾, veranlasste mich zu erforschen, ob durch Einwirkung jener Alkylverbindungen auf die Alkalisalze derjenigen Säuren, welche sich durch ein Plus eines Atomes Schwefel von den Sulfinsäuren unterscheiden, gemäss der Gleichung:



worin R ein einwerthiges Alkyl, M ein Alkalimetall und X ein Halogen bedeutet, Thiosäther sich bilden und eventuell ob diese mit den Alkyldisulfoxyden, d. h. den Körpern identisch seien, welche ich auf Grund der in Gemeinschaft mit C. Pauly studirten Reaktionen des Benzol- und Toluoldisulfoxyds, sowie der entsprechenden Aethylverbindung, als Aether von Thiosulfonsäuren ansprechen zu dürfen glaubte, obschon damals keiner der zahlreichen Versuche, die wir in der Absicht unternahmen, sie dieser Ansicht entsprechend darzustellen, den gewünschten Erfolg hatte²⁾. Nachdem ich bereits in einer kurzen Notiz zur Kenntniss der Gesellschaft gebracht habe, dass bei Einwirkung von Bromäthyl auf thiobenzolsulfonsaures Kalium in alkoholischer Lösung sich ein Körper bilde, dessen chemisches Verhalten

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1272.

²⁾ Vergl. C. Pauly und R. Otto: Bildungsweisen des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds, diese Berichte X, 1639; Zur Kenntniss der Bildung und Constitution derselben, diese Berichte X, 2181 und XI, 2070; Ueber die Zersetzung des Aethyldisulfoxyds durch Kaliumhydroxyd, diese Berichte XI, 2073 und R. Schiller und R. Otto: Versuche zur Darstellung von Thioäthern der Benzolsulfonsäure und Paratoluolsulfonsäure, diese Berichte IX, 1630.