

0.5032 g Sbst.: 23.19 g Benzol, 0.185⁰ Erhöhung.

$n_D^{17} = 1.5394$, $d_4^{17} = 1.057$.

$C_{70}H_{28}O_3$. Ber. C 76.40, H 8.3, M.-G. 314, M.-R. 92.64.

Gef. » 76.43, 76.2, » 9.0, 9.0, » 306, » 93.09.

Heidelberg, Chem. Laboratorium der Universität, Februar 1905.

156. A. Werner: Beitrag zum Ausbau des periodischen Systems.

(Eingeg. am 6. Februar 1905; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. A. Roth.)

Da sich das hauptsächlich von Newlands, Mendelejeff und Lothar Meyer entwickelte periodische System als der umfassendste Ausdruck für die Systematik der Elemente erwiesen hat, dennoch aber nicht alle wirklichen oder scheinbaren Analogien in den Eigenschaften der Elemente zum Ausdruck zu bringen vermag, so hat man sehr oft versucht, durch Umformung der ursprünglichen Anordnungen von Mendelejeff und L. Meyer, noch mehr Beziehungen zwischen den Elementen hervorzuheben. Für diese Umformungen waren hauptsächlich zwei Gesichtspunkte bestimmend. Einerseits suchte man den hypothetischen Begriff der Abstammung der Elemente von einem Ur-element auch in der periodischen Anordnung zur Geltung zu bringen, und andererseits strebte man darnach, die Schwierigkeiten zu überwinden, die sich der Unterbringung einer Reihe von Elementen, z. B. derjenigen der seltenen Erden, in das System von Mendelejeff und L. Meyer entgegenstellen. Auf die Bestrebungen der ersten Art gehen wir hier nicht ein. Dagegen mögen im Folgenden die Schwierigkeiten, denen die Einreihung bestimmter Elemente in das periodische System begegnet, näher erörtert werden, um daran anschliessend zu zeigen, in welcher Weise dieselben vielleicht gehoben werden können.

Die von Ramsay entdeckten Edelgase finden bekanntlich eine zweckentsprechende Stelle als eine den Halogenen sich anschliessende Elementengruppe, welche Stellung ihnen auch auf Grund ihrer Atomvolumina zugesprochen werden muss. Dagegen erscheint die Einreihung der Metalle der Eisengruppe und der seltenen Erdmetalle auch heute noch als fast unmöglich. Die meisten der hierbei auftretenden Schwierigkeiten sind jedoch sicher nicht principieller Natur, d. h. nicht im Wesen der betreffenden Metalle begründet, sondern ergeben sich auf Grund der zur Verdeutlichung

der Periodicität gewählten speciellen Anordnungen. Nach dem Vorgange von Mendelejeff war man stets bestrebt, in den vorgeschlagenen Anordnungen die Elemente in möglichst grosse Nähe zu bringen, um durch ihre Nachbarstellung auch entferntere Analogien zwischen ihnen hervorheben zu können. Dies hat zu einer weitgehenden Ineinanderschachtelung der Elemente geführt, welche für die Uebersichtlichkeit des periodischen Systems nur von Nachtheil ist und unsomehr empfunden werden muss, als dadurch doch nur untergeordnete Beziehungen, die eine Folge der gleichen Werthigkeit der Elemente sind, berücksichtigt werden. Dieses Einzwängen der Elemente in einen möglichst engen Rahmen ist aber ferner der hauptsächlichste Grund, dass, wie schon erwähnt, viele Elemente in diesen Anordnungen nicht in zweckentsprechender Weise unterzubringen sind, was im besonderen für die Elemente der sogenannten achten Gruppe und für die seltenen Erdmetalle gilt. Diese Unzulänglichkeit in den gewöhnlichen Anordnungen des periodischen Systems ist immer empfunden worden, und man versuchte deshalb, derselben dadurch abzubelfen, dass man gewisse Elemente zu Gruppen zusammenfasste und diesen Gruppen dann einen einzigen Platz in einer der natürlichen Familien zwies. Die in dieser Richtung gemachten Vorschläge haben H. Biltz und B. Brauner¹⁾, welche auf diesem Princip ebenfalls die Systeme entwickelt haben, zusammengestellt. Alle diese Anordnungen weisen jedoch den zu Gruppen zusammengezogenen Elementen eine Sonderstellung an, die ihre Beziehungen zu den anderen Elementen nicht genügend zum Ausdruck bringt und in bestimmtem Sinne auch gegen den Grundgedanken des periodischen Systems verstösst. Die Zusammenfassung von Elementen zu Elementengruppen kann deshalb nur als ein Nothbehelf angesehen werden, und da er, wie oben erörtert wurde, indirect auf das Bestreben zurückzuführen ist, zu viele Analogien im System zu berücksichtigen, so erscheint es angebracht, da Analogien in den Eigenschaften von Elementen auch bestehen können, ohne dass dadurch eine nähere Verwandtschaft solcher Elemente nothwendig ist. entfernte Analogien für die natürliche Systematik der Elemente ganz ausser Betracht zu lassen und nur die Hauptcharaktere der Elemente hierfür in Berücksichtigung zu ziehen. Auf einer solchen breiteren Grundlage gelangt man denn auch zu einer entschieden weniger künstlichen und deshalb in vieler Hinsicht vortheilhafteren Uebersicht der Elemente, wie folgende Anordnung erkennen lässt.

¹⁾ Diese Berichte 35, 562 [1902].

²⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 32, 17 [1902].

Diese Anordnung zeigt zunächst, dass das ganze System aus einer bestimmten Anzahl, wahrscheinlich stets paarweise wiederkehrender und immer mehr Elemente umfassender Perioden besteht. Bis jetzt lassen sich vier verschiedene Periodenarten erkennen, nämlich: 1. eine ganz kleine Periode, von der nur Wasserstoff und Helium bekannt sind; 2. die sich entsprechenden Li- und Na-Perioden, aus je 8 Elementen bestehend; 3. die beiden je 18 Elemente umfassenden Perioden des Kaliums und Rubidiums und endlich 4. zwei Perioden, die wir als Cs- und Ra-Periode bezeichnen können. Von der Letzteren kennt man bis jetzt nur drei Elemente: Radium Thorium und Uran. Ueber die Zahl der in den unvollständigen Perioden zu erwartenden Elemente kann man in folgender Weise Anhaltspunkte gewinnen: Berechnet man in den einzelnen Perioden die mittlere Zunahme des Atomgewichtes von zwei aufeinanderfolgenden Elementen, so erhält man nachstehende Werthe:

$$\text{Li-Periode: } 20 - 7.03 = \frac{12.97}{7} = 1.85;$$

$$\text{Na-Periode: } 39.9 - 23.05 = \frac{16.85}{7} = 2.4;$$

$$\text{K-Periode: } 81.12 - 39.15 = \frac{42}{17} = 2.47;$$

$$\text{Rb-Periode: } 128 - 85.4 = \frac{42.6}{17} = 2.5.$$

Hieraus ergibt sich, dass die Mittelwerthe der Differenzen in den höheren Perioden immer grösser werden, also in den ersten Perioden am kleinsten sind. Aus diesem Verhalten kann man folgern, dass in der Wasserstoff-Helium-Periode die mittlere Differenz etwa 1.5 betragen wird, sodass hiernach in derselben höchst wahrscheinlich noch ein Element, vielleicht der Prototyp der negativen Elemente, fehlen würde.

Die Wasserstoff-Helium-Periode sollte hiernach drei Elemente umfassen und wäre, wenn man annimmt, dass jede Periode zwei Mal auftritt, als zweite der kleinsten Perioden des periodischen Systems zu betrachten. Die Zahl der Elemente in der Lithium- und Natrium-Periode beträgt 8 und die Zunahme gegenüber der vorhergehenden Periode also 5 Elemente. In der Kaliumperiode und in der Rubidiumperiode finden sich, wenn wir in der Letzteren das noch unbekanntes Homologe des Mangans hinzuzählen, je 18 Elemente. Die Zunahme in Bezug auf die vorhergehende Periode beträgt somit 10, also zwei Mal fünf Elemente.

Die Cäsiumperiode ist nicht vollständig, aber mit Hilfe der oben abgeleiteten mittleren Differenzen lässt sich die Zahl der Elemente auch für diese Periode mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlich-

keit vorausbestimmen. In der Cäsiumperiode muss die mittlere Differenz etwas grösser angenommen werden, als in der Rubidiumperiode. Setzen wir sie zu 2.56 an und dividiren diese in den Abstand zwischen den Atomgewichten von Cäsium und Wismuth:

$$\begin{array}{r} \text{Bi} \quad \text{Cs} \\ 208.5 - 133 = 75.5, \quad \frac{75.5}{2.56} = 29, \end{array}$$

so erhalten wir 29 Elemente. Ziehen wir davon die der vorhergehenden Periode entsprechende Elementenzahl: Sb—Y und Sr = 14, ab, so bleiben noch 15 Elemente zu erwarten, die in der Cäsiumperiode zu den Elementen der vorhergehenden Periode hinzutreten. Diese 15 Elemente müssen die Gruppe der seltenen Erdmetalle bilden. Stellen wir nun die Anzahl der Elemente in den einzelnen Perioden zusammen, so erhalten wir folgendes Ergebnis:

1. unbekannte, und 2. Periode (H, ?, He): je 3 Elemente;
3. und 4. Periode $\left\{ \begin{array}{l} \text{Li-Periode} \\ \text{Na-Periode} \end{array} \right\}$: je 8 Elemente = 3 + 5;
5. und 6. Periode $\left\{ \begin{array}{l} \text{K-Periode} \\ \text{Rb-Periode} \end{array} \right\}$: je 18 Elemente = 3 + 5 + 2.5;
7. und 8. Periode $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cs-Periode} \\ \text{Ra-Periode} \end{array} \right\}$: je 33 Elemente = 3 + 5 + 2.5 + 3.5.

Es zeigt sich also die auffallende Erscheinung, dass die Zahl der Elemente in den einzelnen Perioden nach folgender Reihe zunimmt; 1×5 , 2×5 und 3×5 . Dass die Zahl der in der 7. Periode neu hinzukommenden Elemente in der That etwa 15 sein muss, ergibt sich auch aus dem zwischen Baryum und dem unbekanntem Homologen des Yttriums für diese Elemente zur Verfügung stehenden Atomgewichtsintervall.

Aus der Atomvolumencurve der seltenen Erdmetalle ist, wie im besonderen C. Benedicks¹⁾ gezeigt hat, ferner zu schliessen, dass diese Elemente einer einheitlichen, grossen, mit dem Cäsium beginnenden und vor der Hand mit dem Wismuth abschliessenden Periode angehören. Es liegt also einige Wahrscheinlichkeit vor, dass sich unsere Voraussagung über die Anzahl der für die siebente Periode zu erwartenden Elemente bestätigen wird. Die Anordnung der Elemente in der nun vorgeschlagenen Form zeigt, dass sich die höheren, grösseren Perioden aus den kleineren durch Einschlebung von Zwischenelementen entwickeln, welche Letzteren durch ihren Charakter eine Art Uebergangsreihe zwischen den beiden Elementen, zwischen die sie eingeschoben sind, darstellen, sodass sie gleichsam Variationen dieser Elemente bilden. Wir finden dementsprechend, dass von den ein-

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 39, 41 [1904].

geschobenen Elementen der 5. und 6. Periode die einen: Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr und Ag, Pd, Rh, Ru, Os, mehr als Variationen der im Zink zum Ausdruck kommenden Metalleigenschaften erscheinen, während sich die anderen: Ca, Sc und Sr, Y, durch bestimmte Eigenschaften, z. B. durch den stark basischen Charakter ihrer Hydroxyde, mehr dem Kalium nähern. Der Unterschied zwischen diesen Elementen kommt auch dadurch zum Ausdruck, dass sich die meisten Elemente der ersten Gruppe in der Natur in gediegenem Zustande finden, diejenigen der zweiten jedoch nur in oxydirtem Zustande.

Die Mittelstellung, welche diese eingeschobenen Elemente in Bezug auf K und Zn, Ga einnehmen, macht sich auch dadurch in charakteristischer Weise geltend, dass die dem Zink und Gallium nächststehenden im zweiwerthigen und dreiwertigen Zustand dieselben Verbindungstypen zeigen wie diese. So bilden bekanntlich Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer krystallwasserhaltige isomorphe Sulfate: $\text{MeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$, die mit Alkalisulfaten die Doppelsalzreihe: $\text{MeSO}_4 + \text{R}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ bilden, und Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Rhodium und Iridium geben in dreiwertigem Zustande die isomorphe Alaungruppe: $\text{Me}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2\text{R} + 12 \text{H}_2\text{O}$.

Die dem Kalium näher stehenden Elemente Ca, Sc, Sr, Y zeigen dagegen dieses Verhalten nicht mehr, sondern weisen in ihren Salzen vielfache Anklänge an diejenigen des Kaliums, resp. seiner niedrigeren Homologen, Lithium und Natrium, auf. Aehnliche Beziehungen lassen sich noch eine ganze Reihe aufstellen. Da ferner die Maximalvalenz der eingeschobenen Elemente mit wachsendem Atomgewicht eine ähnliche periodische Aenderung zeigt, wie bei den Elementen der vorhergehenden Perioden, so ergibt sich eine Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der höchsten Verbindungstypen, als deren Folge Isomorphie-Erscheinungen zu Tage treten, auf die schon vielfach hingewiesen wurde, so z. B. zwischen Chromaten und Sulfaten, zwischen Permanganaten und Perchloraten u. s. w. Die in der Cäsiumperiode, in Bezug auf die vorangehende Periode eingeschobenen fünfzehn Elemente müssen in ihrem chemischen Charakter zwischen den sie begrenzenden Elementen, dem Baryum und dem Homologen des Yttriums, liegen. Da sich nun diese beiden Elemente, als Erdalkali- und Erd-Metall, in ihren Eigenschaften schon sehr nahe stehen müssen, so wird es verständlich, dass sich die seltenen Erdmetalle so ausserordentlich ähnlich sind. Die für sie mögliche Variationsfähigkeit ist eben so eng begrenzt, dass die Herausbildung scharf von einander geschiedener Elementenformen garnicht mehr möglich ist, und so finden wir denn, dass alle seltenen Erdmetalle den Charakter mehr oder weniger positiver, dreiwertiger Erdalkali-

metalle zeigen. Den Elementen der Aluminiumgruppe entsprechen dieselben aber nicht, was speciell durch ihre Unfähigkeit, Alaune zu bilden, recht deutlich hervortritt.

Nehmen wir ferner an, dass in der mit Wasserstoff beginnenden Periode noch ein Element von metalloïdem Charakter fehlt, so erscheint es auch verständlich, dass die in den Perioden des Lithiums und Natriums zwischen Lithium und Fluor, respective Natrium und Chlor eingeschobenen fünf Elemente eine vollständige Uebergangsreihe zwischen den stark positiven und den stark negativen Elementen ergeben, indem auch da die eingeschobenen Glieder gleichsam eine vermittelnde Stellung zwischen den Elementen einnehmen, zwischen die sie zu stehen kommen. Fassen wir das Resultat unserer Betrachtungen zusammen, so können wir sagen, dass die periodische Anordnung der Elemente aus Elementenperioden besteht, die sowohl in Bezug auf die Zahl, als auch den Charakter der neu hinzutretenden Elemente eine gesetzmässige Abhängigkeit von einander zeigen, eine Abhängigkeit, für welche die weitere Erforschung der Elemente gewiss noch einen einfacheren Ausdruck abzuleiten gestatten wird.

Dass diese gesetzmässigen Beziehungen zwischen den einzelnen Perioden sogar in denjenigen Erscheinungen zu Tage treten, die zu Abweichungen von der gewöhnlichen, rein periodischen Abhängigkeit der Eigenschaften führen, soll im Folgenden noch zu zeigen versucht werden.

Eine weitere Schwierigkeit, der die Einreihung bestimmter Elemente in das periodische System begegnet, ergibt sich aus der nicht mehr zu bezweifelnden Thatsache, dass die Eigenschaften gewisser Elemente nicht mit denjenigen übereinstimmen, die ihnen auf Grund ihres Atomgewichtes und ihrer sich daraus ableitenden Stellung im periodischen System zukommen sollten. Die Eigenschaften dieser Elemente entsprechen vielmehr denjenigen von Elementen, welche entweder die nächstfolgenden oder die vorangehenden Stellen einnehmen sollten. In unserer Tabelle sind diese Elemente durch schwarze Einrahmungen kenntlich gemacht. Diese Unregelmässigkeiten erwecken den Eindruck, dass die Zunahme der Atomgewichte und die periodischen Aenderungen in den chemischen Eigenschaften der Elemente zwei Erscheinungen sind, die zwar in der Regel parallel verlaufen, für die aber der parallele Verlauf nicht unbedingt nothwendig ist. In Folge dessen treten dann an einzelnen Stellen Discontinuitäten im parallelen Verlauf auf, die sich, wenn die Elemente nach der Periodicität ihrer chemischen Eigenschaften angeordnet werden, in einer rückläufigen Richtung der Atomgewichtscurve geltend machen.

Bis jetzt sind solche Unregelmässigkeiten an vier verschiedenen Stellen des natürlichen Systems festgestellt worden, nämlich bei folgenden Elementen:

Argon	Kalium	Co	Ni	Te	J	Nd	Pr
39.9,	39.15:	59.0,	58.7;	127.6,	126.85;	143.6,	140.5.

Die nähere Betrachtung lehrt nun, dass sich diese vier Fälle in zwei Untergruppen eintheilen lassen, indem die Fälle 3 und 4 gleichsam die periodische Wiederholung der Fälle 1 und 2 sind. Dies ergibt sich daraus, dass Fall 1 (Argon, Kalium) am Schluss der zweiten Periode, Fall 3 (Tellur, Jod) etwa am Schluss der vierten Periode auftreten. 6–7 Elemente von Fall 1 respective von Fall 3 entfernt schliessen sich dann Kobalt und Nickel, und Praseodym und Neodym an. Die beiden zuletzt erwähnten Fälle sind ferner dadurch gekennzeichnet, dass die in ihren Stellungen vertauschten Elemente: (Co und Ni) respective (Nd und Pr), in den wasserhaltigen Salzen roth respective grün gefärbt sind. Den rothen Kobaltsalzen entsprechen die rosarothenen Neodymsalze, den grünen Nickelsalzen die grünen Praseodym Salze. Und ferner ist hervorzuheben, dass sich die Farben der Kobalt- und Nickel-Salze, respective diejenigen der Neodym- und Praseodym-Salze als complementär erwiesen haben. Also selbst in den Abweichungen von der einfachen Periodicität der Eigenschaften lässt das natürliche System bestimmte Regelmässigkeiten erkennen.

In wie weit die von mir vorgeschlagene Anordnung der Elemente für ihre Systematik von Werth sein wird, kann nur die Zukunft lehren; immerhin glaube ich gezeigt zu haben, dass eine einfachere Uebersicht der Elemente gewonnen wird, wenn man nur die Hauptcharaktere derselben berücksichtigt.

Zürich, Universitätslaboratorium, Januar 1905.

**157. F. Mylius und R. Dietz: Ueber das Chlorzink.
Studien über die Löslichkeit der Salze XIV.**

[Mittheilung aus der Physikal.-Techn. Reichsanstalt.]

(Eingeg. am 14. Febr. 1905; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. F. Mylius.)

Die Löslichkeit des Zinkchlorids ist am ausführlichsten 1899 von R. Dietz¹⁾ untersucht worden. Ein näheres Eingehen auf das Gebiet niedriger Temperatur blieb damals vorbehalten.

Wir haben uns inzwischen bemüht, die früheren Versuche zu ergänzen und wollen die neuen Beobachtungen in der Zeitschrift für

¹⁾ R. Dietz, diese Berichte 32, 90 [1899].