

wässrige Lösung nochmals mit Aether aus, trocknet mit Natriumsulfat und destillirt ab. Den Rückstand (25 g), ein bräunlichgelbes Oel, nimmt man in 60 ccm Methylalkohol auf. Als bald krystallisirt das Bisdiazobenzolmethylamid in gelben Nadeln aus. Man vervollständigt die Krystallisation durch Abkühlen auf 0°. Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt 3.5 - 3.7 g. Die methylalkoholische Mutterlauge giesst man in Eiswasser, saugt das dabei abgeschiedene Methylphenyltriazen, nachdem es erstarrt ist, ab und presst unter Druck mehrmals zwischen Filtrirpapier aus. Die öligen und stark gefärbten Verunreinigungen, welche dem Rohproduct anhaften, lassen sich dadurch leicht entfernen, wobei allerdings ziemlich viel Substanz verloren geht. Der Presskuchen ist noch schwach gelblich gefärbt und wird durch Krystallisation aus niedrig siedendem Ligroïn gereinigt. Man erhält dann das Methylphenyltriazen farblos und rein, vom richtigen Schmelzpunkt. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 12 g.

Schwieriger und mit schlechterer Ausbeute lässt sich aus Benzoldiazoniumchlorid und Aethylaminlösung das Aethylphenyltriazen rein darstellen, da die Trennung dieser Substanz von der Bisdiazaminoverbindung durch Krystallisationsmittel nicht ohne weiteres gelingt. Es ist nöthig, aus dem durch Kuppelung nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Gemenge das Aethylphenyltriazen als Silber- oder Kupfer-Verbindung abzuscheiden, die durch Waschen mit Ligroïn vom Bisdiazobenzolmethylamid — allerdings mit erheblichen Verlusten — befreit werden kann. Man zersetzt dann die Metallverbindung mit Schwefelnatriumlösung, isolirt das Aethylphenyltriazen durch Ausäthern und krystallisirt es aus Ligroïn um. Als Darstellungsmethode ist in diesem Falle die Synthese aus Diazobenzolimid entschieden vorzuziehen.

413. R. Abegg: Zur periodischen Anordnung der Elemente.  
(Eingegangen am 20. Juni 1905.)

In Heft No. 9, S. 2022 wendet sich Hr. A. Werner unter dem gleichen Titel gegen meine Ausführungen in Heft No. 6, S. 1386. Ich muss meinem verehrten Herrn Gegner allerdings in dem Schlusse Recht geben, dass ich meinen Gründen für die Bevorzugung der Achter-Perioden keine grosse Beweiskraft beimesse; andererseits finde ich aber auch die Beweiskraft der Werner'schen Argumente für die von ihm bevorzugten längeren und variablen Perioden ebenso unzureichend, um seine Anordnung der von mir vorgezogenen Lothar Meyer-Mendelejeff'schen überlegen zu erweisen. Es ist eben hier, wie ich

schon sagte, allein der Geschmack Ausschlag gebend, auf die Periodicität welcher der unendlich vielen Eigenschaften der Elemente man das Hauptgewicht legen will. Dieser nie zu beseitigenden und in der Natur des Objects begründeten Willkür entsprechen ja auch die ausserordentlich mannigfaltigen Umordnungsversuche, die uns in der Geschichte des periodischen Systems<sup>1)</sup> entgegnetreten.

Hr. Werner giebt an, dass die Maximalvalenz gegen Sauerstoff die einzige Eigenschaft sei, die Achter-Perioden ergibt. Nach meiner Darlegung wäre eben eine zweite die Aehnlichkeit zwischen Haupt- und Neben-Gruppen. Die Gründe, die Hr. Werner gegen meine Anschauungen in diesem Punkte anführt, müssen also zuvörderst erwogen werden:

Gemäss seiner Systemanordnung (Heft No. 4, S. 916) nimmt Hr. Werner an, dass Be, Mg der Reihe Zn, Cd, Hg näher steht, als Ca, Sr, Ba. Ich bin entgegengesetzter Meinung; denn z. B. die Löslichkeiten der Hydroxyde, Sulfate, Nitrate etc., die Zersetzlichkeit der Carbonate und Hydroxyde durch Hitze unter Oxydabspaltung, u. a. stufen sich in der Reihe Ba, Sr, Ca, Mg, Be (steigend resp. fallend) continuirlich ab, während sie in der Reihe Hg, Cd, Zn, Mg, Be meist zwischen Zn und Mg den Sinn der Reihenfolge wechseln. Die Continuität Ba, Sr, Ca, Mg, Be wird also durch die Werner'sche Anordnung zerstört.

Mit demselben Rechte, wie Hr. Werner Be und Mg »eine Art zweierthiger Aluminiumentelemente« nennt, könnte man auch Li als eine Art einwerthigen Erdalkalielements bezeichnen. Nach der Art der Abstufungen aller Eigenschaften im periodischen System, wie ich sie unter Zugrundelegung der Achter-Gruppen an anderer Stelle<sup>2)</sup> dargelegt habe, sind solche Analogieen zwischen Angehörigen verschiedener Gruppen und solche Differenzen zwischen Gliedern derselben Gruppe ganz natürlich. Immer — und zwar in engster Analogie mit den Abstufungen in allen organischen homologen Reihen — sind die niedrigsten Glieder gegen die höheren viel stärker abgestuft, als die höheren unter sich. Und wie das niedrigste Homologon der Alkylester gleichzeitig eine Säure ( $R.COOC_2H_5 - CH_2 = RCOOH$ ), das niedrigste Homologon der Fettsäuren gleichzeitig ein Aldehyd ( $CH_3.COOC_2H_5 - CH_2 = HCO.OH$ ), das niedrigste Homologon eines Aethers gleichzeitig ein Alkohol ( $R.OC_2H_5 - CH_2 = R.OH$ ), etc. wird, so tritt auch hier eine scheinbare Zugehörigkeit zu einer anderen Gruppe auf: das niedrigste Glied Si der Alkalien gleicht den Erdalkalien, das

<sup>1)</sup> s. Rudorf, Das periodische System. Leop. Voss, Hamburg 1904.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 39, 366 ff. [1904]; s. auch Abegg und Bodländer, ibid. 20, 496 [1899].

niedrigste Glied Be der Erdalkalien ähnelt der Aluminiumgruppe etc. — ein Gleichniss übrigens, das vielleicht einmal in der Natur der Elemente eine tiefere Begründung finden wird, als diese vorläufig scheinbar ziemlich äusserlichen Aehnlichkeiten.

Auch über die Gründe wegen der Zugehörigkeit von C und Si zu entweder Ti, Zr, Ce oder Ge, Sn, Pb bin ich mit Hrn. Werner nicht einig. Er erkennt die Gründe, die aus dem Vergleich der vierwerthigen Oxyde und Halogenverbindungen für Ti, Zr, Ce sprechen, nicht an, weil sie »sich zum Nachweis des speciellen Charakters der Elemente nicht eignen, indem in ihnen die Natur der anderen Elemente mehr in den Vordergrund tritt«.

Den Alkylverbindungen gegenüber, die ja auch vierwerthig sind, und die Hr. Werner für die Zugehörigkeit zu Ge, Sn, Pb in's Feld führt, könnte ich den gleichen Einwand entgegenhalten. Die sauren Eigenschaften der zweiwerthigen Oxyde letzterer Elemente und ihre Fähigkeit, Sulfosalze zu bilden, sind ferner Eigenschaften, die gerade bei C und Si vollständig fehlen; es sind also Unterschiede. Nur weil dieselben Unterschiede auch bei anderen zweifellosen Gruppenossen vorhanden sind, sie als Grund für Homologie, also möglichst geringe Unterschiede, gelten zu lassen, erscheint mir nicht genügend. Mit demselben Rechte würde ich dann folgern, dass, entgegen Hrn. Werner's Meinung, Be und Mg zu Ca, Sr, Ba als Homologe gehören, z. B. weil erstere beiden hydratische Sulfate bilden gegenüber den vorwiegend anhydrischen von Ba, Sr, Ca ebenso, wie es bei den Gruppengenossen Li und Na im Vergleich mit K, Rb, Cs der Fall ist. Ueberhaupt muss man wohl nicht so sehr das Vorhandensein analoger Verbindungen schlechthin, sondern die gesetzmässige Abstufung in ihren Eigenschaften als das Kriterium für die Zugehörigkeit zu einer Theilgruppe betrachten, so wie ich es oben für die zweite Gruppe ausführte. Andernfalls läuft man Gefahr, nach subjectivem Ermessen diese oder jene Eigenschaften als wesentlich oder unwesentlich für die Homologie willkürlich festzusetzen. Der Analytiker, der Metallurgen etc. finden engste Analogieen zwischen Elementen, die im periodischen System nach keiner Anordnung Gruppenhomologe werden. Das gesetzmässige Fortschreiten der Eigenschaften in den Gruppen bringt aber neben den Analogieen Unterschiede hervor, mittels deren sich Angehörige verschiedener Gruppen unter Umständen ähnlicher werden können, als Gruppengenossen unter sich. Ein brauchbares Bild dieser Verhältnisse giebt nach meiner Meinung das Diagramm auf S. 367 meiner oben citirten Arbeit.

Was Hrn. Werner's Einwände gegen meine Annahme der 0-resp. 8-Werthigkeit der Edelgase und Eisengruppe betrifft, so gebe ich natürlich zu, dass 8-Werthigkeit dieser Letzteren keineswegs er-

wiesen ist. Meine Annahme ist und will weiter nichts sein, als eine Extrapolation aus der wohl allgemein geltenden Anschauung, dass die 5. Gruppe 5 (+)- und 3 (—)-, die 6. Gruppe 6 (+)- und 2 (—)-, die 7. Gruppe 7 (+)- und 1 (—)-werthig ist. Man kann kaum anders, wenn man überhaupt an eine Continuität des Systems glauben will, als annehmen, 1. dass noch eine und nur eine weitere Gruppe existirt, 2. dass deren Mitglieder die Valenz 8 (+) und 0 (—) besitzen. Und wenn man auch nicht mit Sicherheit sagen kann, dass  $\text{OsO}_4$  und  $\text{RuO}_4$  dies beweisen, so scheint ein Zweifel daran doch noch willkürlicher. So lange man wenigstens anderweit keine Mittel besitzt, die Valenzconstitution anorganischer Verbindungen zu bestimmen, ist es wohl am rationellsten, sie so zu deuten, wie sie mit dem natürlichen System am besten im Einklang ist. So wird man im  $\text{BaO}_2$  mit Sir William Ramsay<sup>1)</sup> das Ba nicht als 4-werthig betrachten, und ebensowenig braucht man 7-werthiges Cr zu acceptiren<sup>2)</sup>, da die höhere als 2-Werthigkeit des O in den Wiede'schen Perchromaten eine mit dem periodischen System besser verträgliche Deutung zulässt.

Für die von mir bevorzugte Anordnung kommt es übrigens, ob mit oder ohne die Autorität von Lothar Meyer, wesentlich darauf an, dass die zwischen den 7- und 1-werthigen stehenden Elemente auch in einer gemeinsamen Zwischengruppe unterkommen. Die Werthigkeitszahl ist dann erst eine secundäre Frage.

Ich schliesse also wiederum damit, dass man beliebig die natürliche Atomgewichtsreihenfolge der Elemente verschiedenartig in Perioden zerlegen kann, wie sie für die Darlegung bestimmter Beziehungen jedesmal am zweckmässigsten erscheint; giebt man dabei die Achter-Perioden und damit den Zwang, mehrere Elemente auf einen Platz zu ordnen<sup>3)</sup>, auf, so opfert man dafür die Darstellung der interessanten Periodicität, die meines Erachtens für die Zugehörigkeit der beiden Anfangsglieder jeder Gruppe zu der einen oder anderen Theilgruppe besteht. Die Zahl 8 als der Grenzwert der periodisch wechselnden Valenz muss gleichzeitig die Anzahl der »Valenz«-Gruppen sein; in diesen ist natürlich die Zusammenfassung mehrerer gleichwerthiger Elemente von nahe gleichem Atomgewicht nothwendig. Wenn ich nun der Anordnung des Systems in Valenzperioden das Wort rede,

<sup>1)</sup> Moderne Chemie I, S. 66 ff. Knapp, Halle 1905.

<sup>2)</sup> Entgegen Hrn. Werner's Meinung (S. 2023), und zwar gemäss den von ihm selbst (S. 2026) betrefFs  $\text{MeO}_4$  geäusserten Bedenken.

<sup>3)</sup> Denkt man an die Möglichkeit, dass die Elemente zusammengesetzte Stoffe sind, so könnte man diese Fälle, wie die Eisentriade, die der Pt-Metalle, oder der seltenen Erden vielleicht als etwas ähnliches wie Isomerieen auffassen.

so geschieht das in der Ueberzeugung, dass die mir am wichtigsten erscheinenden periodischen Regelmässigkeiten damit einen besseren Ausdruck finden, als in der Anordnung von Hrn. Werner, während nach dessen Ueberzeugung die Atomvolumperioden mehr der Regelmässigkeiten zum Ausdruck bringen, die ihm am wesentlichsten scheinen. Man sieht wohl, dass sich zwischen diesen Auffassungsangelegenheiten nicht objectiv entscheiden lässt.

Eine Art Compromiss-Anordnung ist übrigens schon seit längerer Zeit von Orme Masson<sup>1)</sup> vorgeschlagen und neuerdings auch von Sir William Ramsay (l. c. S. 62) adoptirt worden. Nur der hier, wie vielfach in England üblichen Einordnung des H in die Halogengruppe kann ich mich nicht ausschliessen; denn als Anfangsglied dieser Gruppe müsste er<sup>2)</sup> mindestens ebenso viel negativer als Fluor sein, wie dieses das Chlor übertrifft, d. h. H würde das negativste aller bekannten Elemente sein müssen. Als Mitglied der Alkaligruppe dagegen würde H zwar erheblich weniger positiv als Li, aber immer noch positiv sein, was, wie ersichtlich, zutrifft. Allerdings erwächst dadurch die von Hrn. Werner mit Recht betonte Schwierigkeit, wie die Valenzperiode H (1) bis He (4) ausgefüllt zu denken sei.

Ueber all diese Fragen wird wohl erst die zu erhoffende Erkenntniss der Natur der Elemente Klarheit bringen und diese wird sicherlich auch das Compromiss schaffen, auf dem Hr. Werner und ich uns ohne Weiteres einig finden werden.

Breslau, 19. Juni 1905. Chem. Universitätslaboratorium.

#### 414. F. Giesel: Ueber die »Thor-Activität« des Monazits.

(Eingegangen am 28. Juni 1905.)

Aus den Arbeiten von Elster und Geitel über die radioactiven Bestandtheile des Baden-Badener Schlammes<sup>3)</sup> und von Hahn und Sackur über die des Thorianits von Ceylon<sup>4)</sup> geht hervor, dass das Thor selbst nicht der Erzeuger der nach ihm benannten Emanation zu sein scheint.

Es ist hiernach auch anzunehmen, dass das Thor des Handels ebenfalls seine Activität nur einer spurenweisen Verunreinigung mit einer weit activeren Substanz verdankt.

<sup>1)</sup> The Classification of the Elements. London und Melbourne 1896. Verlag Melville Mullen & Slade.

<sup>2)</sup> Näheres s. meine Abhandlung Zeitschr. für anorgan. Chem. l. c.

<sup>3)</sup> Physikal. Zeitschr. 6, 67 [1905].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 38, 1756 [1905].