

Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle.

Von Dr. **Bohuslav Brauner** aus Prag,
Mitglied des Owens College, Manchester.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. December 1881.)

Erste Abtheilung.

Experimenteller Theil.

Historische Einleitung.

Die Chemie der seltenen Erdmetalle hat in der letzten Zeit, in Folge mehrerer, rasch aufeinander kommenden Entdeckungen neuer Elemente, auch bei jenen Chemikern ein lebhafteres Interesse erregt, welche sonst diesem schwierigen Gebiete der anorganischen Chemie keine besondere Aufmerksamkeit zu widmen pflegen. Aber selbst Diejenigen, welche mit der Chemie der seltenen Erden näher vertraut sind, können es nicht leugnen, dass die klassischen Untersuchungen von Berzelius, Mosander, Marignac, Bunsen, Rammelsberg, Hermann u. A., zwar ein ungemein reichhaltiges Material ergeben, und viele Punkte der Chemie der seltenen Erdmetalle aufgeklärt haben, dass es aber trotzdem lange Zeit schwer war, diese Thatsachen nicht nur in eine systematische Beziehung zu einander zu bringen, sondern auch das Verhältniss dieser Elemente zu den übrigen zu ermitteln. Die seltenen Erdmetalle und ihre Verbindungen wurden bekanntlich im Gegensatz zu denen der übrigen Elemente gewissermassen als Ausnahmen betrachtet, und fanden nur in den Elementen der Magnesiumgruppe einige Analogie.

Einen sehr bedeutenden Schritt gegen das oben erwähnte Ziel hin that Mendelejeff ¹ im Jahre 1870 und 1871. Dieser Forscher kam bei der Aufstellung des periodischen Gesetzes der

¹ Mendelejeff, Lieb. Ann. Suppl. VIII, 133.

Elemente in seiner jetzigen Form zu der Ansicht, dass die Elemente der seltenen Erden nur nach Abänderung ihrer bisherigen Atomgewichte sich in das System der Elemente einreihen lassen. Dies ist bei den meisten von ihnen durch Multiplication mit $\frac{3}{2}$ zu erreichen.

Um sich von der Richtigkeit dieser neuen Ansicht zu überzeugen, ermittelte Mendelejeff¹ die specifische Wärme des metallischen Ceriums, und die erhaltene Zahl sprach zu Gunsten jener Veränderung.

Später stimmte auch Cleve² Mendelejeff's Auffassung zu, und Nilson³ brachte durch seine zahlreichen Untersuchungen besonders der Doppelsalze der seltenen Erdmetalle noch weitere Stützen für die Ansicht von Mendelejeff. Seit der, durch Hillebrand⁴ in Bunsen's Laboratorium ausgeführten Bestimmung der specifischen Wärme von Cer, Lanthan und Didym, durch welche, was das Cer anbelangt, die von Mendelejeff gefundene Zahl bestätigt wurde, nehmen die meisten Chemiker, besonders auch Marignac,⁵ die neuen Atomgewichte als richtig an.

Was die Stellung der Ceritmetalle im periodischen System anbelangt, kommt Mendelejeff⁶ zu dem Schlusse, dass das Cer mit dem Atomgewicht von circa 140 in der IV. Gruppe, 8. Reihe seinen Platz findet, und stellt zahlreiche Beweisgründe auf, denen Rammelsberg⁷ später beistimmt. Über die Stellung des Lanthans und Didyms im System ist aber Mendelejeff im Zweifel.

Mehrere Chemiker haben ihre Ansicht über die Stellung der Ceritmetalle im periodischen System geäußert.

Lothar Meyer⁸ stellt das Cerium (Ce=137) in die dritte Gruppe, das Lanthan (La=139) in die vierte, und das Didym (Di=147) in die sechste. Später⁹ stellt derselbe Gelehrte alle

¹ Mendelejeff, Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg 1870. 445.

² Cleve, Bull. Soc. Chim. (2) XXI. 203.

³ Nilson, Deutsche Ges. Ber. VIII. 655, IX. 1056 u. 1142.

⁴ Hillebrand, Pogg. Ann. CLVIII. 71.

⁵ Marignac, Ann. chim. phys. (5) XIV. (1878) 247.

⁶ Mendelejeff, a. a. O. ferner Lieb. Ann. CLXVIII. 45.

⁷ Rammelsberg, Berliner Berichte. IX. 1580.

⁸ L. Meyer, Moderne Theorien. 3. Aufl. 293.

⁹ L. Meyer, Moderne Theorien, 4. Aufl. 138.

drei Elemente mit den Atomgewichten La = 139, Di = 140 und Ce = 141 in die dritte Gruppe.

Cleve¹ lässt das Lanthan (La = 139) nach dem Baryum folgen, und so würde es in die dritte Gruppe zu stehen kommen.

Der Verfasser der vorliegenden Zeilen hatte vor mehreren Jahren die Vermuthung ausgesprochen,² dass das Lanthan in die dritte und das Cer in die vierte Gruppe zu stehen kommt. In Betreff des Didyms hatte er zuerst zu begründen versucht, dass sich dasselbe Elementen der fünften Gruppe anschliesst. (Siehe weiter unten.) Die Stellung der drei Elemente in der 8. Reihe würde demnach wie folgt ausgedrückt werden:

III	IV	III—V
La	Ce	Di
139	141·6	147.

Die nachfolgende Untersuchung wurde zu dem Zwecke unternommen, um die Ceritmetalle mit Rücksicht auf das periodische System der Elemente zu studiren, die Richtigkeit der obigen Ansichten zu prüfen und Thatsachen zur Ermittlung der definitiven Stellung dieser drei Elemente im System aufzufinden.

A. Allgemeines über Cerituntersuchung.

Darstellung des Materials.

Dieselbe geschah im Wesentlichen nach der von Bunsen³ zur Beschaffung des Materials für seine spectralanalytischen Versuche angewandten Methode. Ich hatte die seltene Gelegenheit, diese Trennungsmethode im Winter 1878 unter der Leitung von Herrn Professor Bunsen zu wiederholen, und erwähne dankbar der anhaltenden Unterstützung, der Beihilfe und vieler praktischen Winke, deren ich mich von Seite meines hochgeschätzten Lehrers zu erfreuen hatte, und ohne die es mir niemals möglich gewesen wäre, an die Bearbeitung eines so schwierigen Gegenstandes zu denken.

¹ Cleve, Bihang till k. Sv. Vet. Akad. Handl. Bd. 2. 93.

² Brauner, Chem. Listy (Chemische Blätter) 1877. 34. — Berl. Ber. XI. 872

³ Bunsen, Pogg. Ann. CLV. 375.

Gehalt des Cerits an Ce-, La-, Di-Oxyd.

Aus 750 Grm. Cerit erhielt ich 400 Grm. rohe „Ceritoxylde“ (= 54·7 p. C.) und aus diesen nach völliger Abscheidung des Ceriums 150 Gramm. (= 20 p. C.) eines Gemenges von Lanthan und Didymoxyd. Die letztere Zahl ist grösser, als die bisherigen Analysen von Rammelsberg, Hermann und Kjerulf¹ ergeben haben. Neben den Resultaten der angeführten Forscher führe ich den von mir in 100 Theilen der Ceritoxylde gefundenen Gehalt an:

	Hermann	Kjerulf	Rammelsberg	Brauner
Ce ₂ O ₃ . . .	89·2	87·4	89·4	48·4
La ₂ O ₃ . . .	} 10·8	} 12·6	10·6	25·4
Di ₂ O ₃ . . .				26·2
	100·0	100·0	100·0	100·0

Erk² fand schon früher, dass die „Ceritoxylde“ zur Hälfte aus Ceroxyd, zur Hälfte aus Lanthan- und Didymoxyd bestehen. Zu demselben Resultate ist kürzlich auch Stolba gelangt.

Princip der Analyse. Ich verfuhr ähnlich wie König³ bei der Analyse des Gadolinit von Ytterby in Bunsen's Laboratorium (1865).

Eine gewogene Menge der stark geglühten Oxyde wurde in einem dickwandigen Glaskölbchen mit Jodkalium und Salzsäure erhitzt, und das freigewordene Jod nach der Methode von Bunsen bestimmt.

Probe = 0·9969 Grm.; $a = 0·004674$ Grm.; $n = 2$; $t = 52·0$; $t' = 24·7$; Sauerstoff = $\frac{O}{J_2} = a(nt = t') = 2·345$ p. C. Da 16 Theile Sauerstoff 331·2 Ce₂O₃ repräsentiren, so ergibt sich der Gehalt der Oxyde an Ce₂O₃ zu 48·4 p. C., und an La₂O₃ + Di₂O₃ zu 51·6 p. C. Die Menge des Di₂O₃ wurde durch Vergleich des Absorptionsspectrums der Lösung der Sulfate mit einer Lösung von bekanntem Gehalt an Didymsulfat ermittelt, und ergab

¹ Siehe Rammelsberg, Mineralchemie, unter „Cerit“.

² Erk, Zeitschr. f. Chem. N. F. VII. 114.

³ König, siehe Bahr u. Bunsen, Lieb. Ann. CXXXVII. 1.

$\text{Di}_2\text{O}_3 = 26.2$ p. C. Aus der Differenz ergibt sich das La_2O_3 zu 25.4 p. C.

Kritik der bisherigen Trennungsmethoden.

Es ist bisher unmöglich, Cer, Lanthan und Didym voneinander quantitativ zu trennen, und deshalb sind die, bei den obigen Analysen verwendeten directen Methoden nothwendiger Weise nicht frei von Fehlern.

Hermann¹ extrahirte das Gemisch der Oxyde mit verdünnter Salpetersäure, und nahm den ungelösten Theil als Ceroyd an. Ich habe mich mit Hilfe des Absorptions- und des Funkenspectrums des so dargestellten „Ceroxyds“ überzeugt, dass es noch bedeutende Mengen Lanthan- und Didymoyd erhält, denn das Ceroxyd besitzt die Eigenschaft, nach starkem Glühen der, aus einer Lösung von Cer, Lanthan und Didym gefällten Oxalate, die Oxyde der letzteren zwei Metalle theilweise in unlöslichen Zustand zu überführen.

Rammelsberg² versuchte die drei Oxyde in ähnlicher Weise durch Auskochen mit Chlorammonium zu trennen, musste aber einen höheren Gehalt an Ceroxydul finden, da bei dem von ihm benutzten Verfahren ebenfalls Lanthan- und Didymoyd beim Ceroxyd zurückbleibt. Schon früher fand Berlien,³ dass ein so vorbereitetes Ceroxyd noch Didymoyd enthält.

Die von Kjerulf⁴ benutzte Methode (Elementaranalyse der Oxalate) wurde von Bunsen⁵ als unzureichend erkannt, denn Bunsen fand, dass der durch Kochen des basischen Cersulfats mit Oxalsäure erhaltene Niederschlag, nicht normales, sondern basisches Oxalat vorstellt.

B. Über das Certetrafluorid.

Nimmt man für das Cerium die ihm von Mendelejeff zuertheilte Stellung im periodischen System an, so muss dasselbe ein Tetrafluorid bilden. Mendelejeff⁶ bemerkt darüber: „Es

¹ Hermann, J. p. Chem. LXXXII. 406.

² Rammelsberg, Pogg. Ann. CVII. 631.

³ E. Berlien, Über die Trennung der Ceritoxycde. Dissertation Göttingen 1864. S. 20.

⁴ Kjerulf, J. pr. Chem. LX. 282; Ann. Pharm. LXXXVI. 265.

⁵ Bunsen, Ann. Pharm. CV. 50.

⁶ Mendelejeff, Lieb. Ann. CLXVIII. 56. Anmerkung.

lässt sich ein beständigeres CeF_4 voraussetzen wie MnF_4 ; dasselbe wird wahrscheinlich ähnliche Doppelsalze wie Zr, Th, liefern“.

Darstellung des Certetrafluorids. Die Darstellung dieses noch unbekanntes Körpers ist, abgesehen von der Beschaffung des reinen Materials, mit einiger Schwierigkeit verbunden, denn, bekanntlich ist das Ceroxyd in Flusssäure unlöslich, und selbst „das durch Fällen des salpetersauren Ceroxyds mit Alkalien dargestellte Hydrat löst sich nicht in Fluorwasserstoffsäure“. ¹ Da aber ein solches Hydrat nicht rein ist, sondern basisches Nitrat beigemischt enthält, so ging ich bei dem Versuche das Cerfluorid darzustellen, von reinem Ceroxydhydrat aus.

Das durch viermal wiederholte Auflösung und Fällung als basisches Sulfat erhaltene Product wurde zunächst in das Hydroxyd verwandelt. Das Hydroxyd wurde in Kalilauge suspendirt, mit Chlor oxydirt, und dieses Verfahren nach Auflösen des Niederschlages mehrere Mal wiederholt. Im Filtrat nach dem letzten Product waren keine Spuren einer fremden Erde mehr zugegen. Die salzsaure Lösung des Hydroxyds zeigte im elektrischen Funken das Spectrum des Ceriums frei von fremden Linien. (Siehe Tafel, Fig. IV.) Der Niederschlag zeigte nach freiwilligem Eintrocknen die Zusammensetzung $Ce_2O_4 + 3H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Ce_2O_4	86·5	85·4
$3H_2O$	13·5	14·6
	100·0	100·0

Das Ceroxydhydrat löst sich in wässriger Flusssäure unter Freiwerden von Wärme leicht auf. Die entstehende bräunlich gelbe Masse wurde zum Verreiben von überschüssiger Flusssäure längere Zeit am Wasserbade erhitzt, der spröde Rückstand pulverisirt und nochmals getrocknet.

Analys e. Zur Analyse wurde das Salz mit einem grossen Überschuss von kohlensaurem Natronkali längere Zeit geschmolzen, die Masse mit Wasser ausgekocht und das zurückbleibende Ceroxyd geglüht und gewogen. Das Filtrat wurde mit Chlorcalcium-

¹ Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. II. 1. 508.

lösung gefällt, der Niederschlag einige Zeit am Wasserbade digerirt und noch heiss filtrirt, was im Gegensatz zu der gewöhnlichen Verfahrungsweise rasch und ohne Verlust vor sich geht, und der Niederschlag nach Glühen und Behandeln mit Essigsäure als Fluorcalcium gewogen.

Zur Wasserbestimmung wurde das Salz in einer Bunsen'schen Röhre, deren engere Öffnung mit Glaswolle lose verstopft war, mit ganz trockenem überschüssigem Natriumcarbonat gemischt, im Luftströme erhitzt, und das entweichende neutral reagirende Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen.¹

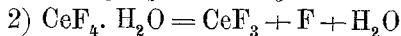
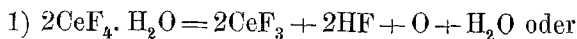
Das Salz besitzt die Zusammensetzung $CeF_4 + H_2O$.

I. 0.7948 Salz ergaben 0.5932 CeO_2 und 0.5061 CaF_2 .

II. 0.7436 ergaben 0.0537 H_2O .

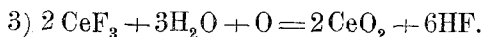
	Für $CeF_4 + H_2O$ berechnet	Gefunden		
		I	II	III
Ce	60.00.....	60.83	—	60.49
F_4	32.34.....	31.02	—	—
H_2O	7.66.....	—	7.22	—
	100.01			

Verhalten beim Erhitzen. Beim gelinden Erhitzen verliert das Salz sein Wasser und ein Viertel seines Fluorgehaltes, wobei es sich vorübergehend gelblich färbt. Das zurückbleibende weisse Pulver besteht im Wesentlichen aus Certrifluorid CeF_3 und sein Gewicht beträgt 86.31 p. C. während die Gleichung:



84.26 p. C. verlangt.

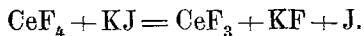
Bei anhaltendem heftigem Glühen über dem Gebläse bei Luftzutritt hinterbleibt reines Ceroxyd:



¹ Durch dieses einfache Verfahren lässt sich das Wasser in vielen Salzen, die beim Erhitzen einen Theil der Säure verlieren, genau bestimmen.

0·4170 Substanz hinterliessen bei gelindem Glühen 0·3579 CeF_3 , bei heftigem Glühen 0·3095 $CeO_2 = 74·22$ p. C. Die berechnete Menge ist 73·62 p. C. Ce gefunden = 60·49 (Analyse III).

Das Certetrafluorid enthält ein Atom Fluor weniger fest an das Cerium gebunden, als die übrigen drei Atome, und daraus erklärt sich, dass es aus einer Lösung von Jodkalium freies Jod ausscheidet, etwa nach der Gleichung:



Das beim Erhitzen entweichende Gasgemenge besteht aus Wasser, Fluorwasserstoff und einem Gas, welches einen an den des Chlors und der unterchlorigen Säure lebhaft erinnernden Geruch besitzt, und aus Jodkalium freies Jod ausscheidet. Es wäre demnach möglich, dass die Zersetzung durch Hitze nach den obigen Gleichungen 1) und 2) zugleich verläuft und, dass das Gas etwas freies Fluor beigemengt enthält. Dies zu entscheiden, sowie die Frage, ob sich das Gas in irgend einer Weise isoliren lässt, muss einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Ältere Angaben über das Certetrafluorid. Es wäre möglich, dass bereits Berzelius¹ das Cerfluorid unter den Händen gehabt hat; doch hat er es weder analysirt, noch seine wahre Zusammensetzung erkannt. Er erhielt es „durch Doppelzersetzung als gelbes, in Wasser unlösliches Pulver“.

Auch wird gewöhnlich angegeben, dass das Certetrafluorid in der Natur mineralisch als Fluocerit vorkommt; doch ist es keineswegs nachgewiesen, dass das Mineral die Zusammensetzung CeF_4 besitzt. Die einzig bekannte Analyse desselben wurde von Berzelius² im Jahre 1819 ausgeführt, und er fand, dass es 82·64 p. C. Ceroxyd und 1·12 p. C. Yttererde liefert. Abgesehen davon, dass man zu jener Zeit weder das Lanthan, noch das Didym kannte, möchte ich nur bemerken, dass selbst die procentische Zusammensetzung des Ceroxyds damals unbekannt war (man hielt es für Ce_2O_3), und deshalb Berzelius bei

¹ Berzelius, Gmelin's Handbuch. II. I. 520.

² Berzelius, Dana's System of Mineralogy 126. aus Afhandlingar. V. 56.

der Berechnung der Analyse zu der richtigen Formel nicht gelangen konnte. Berzelius hielt den Fluocerit für $CeF + Ce_2F_3$, welche Formel man jetzt etwa durch CeF_4 ausdrücken könnte, wie es manche Forscher wirklich thun. Im Gegensatz dazu betrachten es die Herren Kraut und Cleve in Gmelin's Handbuch¹ als Ce_2F_6 .

Bei dem Versuch, aus der Analyse von Berzelius eine Formel zu berechnen, fand ich, dass nach Abzug des Yttriums als Y_2F_6 der von Berzelius gefundene Gehalt für beide folgenden Formeln stimmt:

	Berechnet	Aus Berzelius' Analyse
für $Ce_2F_6 + 2 CeF_4$	für $Ce_2F_6 + H_2O$	umgerechnet:
Ce =	68 · 10	68 · 12 68 · 34

Die Formel $Ce_2F_6 + H_2O$ scheint vorläufig wahrscheinlicher zu sein, da der Fluocerit beim Erhitzen flusssäurehaltiges Wasser liefert. Die Formeln CeF_4 oder $CeF_4 + xH_2O$ lassen sich aus der Analyse keineswegs ableiten, da der Gehalt an Cer viel höher ist, als solchen Formeln entsprechen würde.

Doppelsalz des Certetrafluorids.

Darstellung. Frischgefälltes Ceroxydhydrat wurde mit einer Lösung von Kaliumhydrofluorid gelinde erwärmt, das unlösliche, beinahe weisse Pulver abfiltrirt und zwischen Fließpapier getrocknet.

Analyse. Die Bestimmung des Ceriums, Fluors und des Wassergehaltes wurde genau wie oben ausgeführt. Zur Bestimmung des Ceriums und Kaliums wurde das Salz mit concentrirter Schwefelsäure abgedampft. Die tief orangerothe Farbe des Products liefert den Beweis, dass das Fluorid der höheren Oxydationsstufe des Cers entspricht. Das Cer wurde nach Fällen mit Ammoniak und Oxalsäure als Bioxyd gewogen, das Kalium als Kaliumsulfat.

- I. 0·6903 Substanz gaben 0·3585 CeO_2 und 0·3013 K_2SO_4
 II. 0·7738 " " 0·4016 CeO_2 " 0·3333 K_2SO_4

¹ A. a. O.

III. 0·6538	Substanz gaben	0·3481	CeO ₂	und	0·4341	CaF ₂	
IV. 0·8059	„	„	0·4303	CeO ₂	„	0·5348	CaF ₂
V. 0·7972	„	„	0·0423	H ₂ O.			

	Berechnet für 3KF. 2CeF ₄ + 2H ₂ O	Gefunden				
		I	II	III	IV	V
K	= 18·17	19·61	19·33	—	—	—
Ce	= 43·79	42·39	42·31	43·39	43·25	—
F	= 32·45	—	—	32·32	32·33	—
H ₂ O	= 5·59	—	—	—	—	5·31
	<u>100·00</u>					

Das Salz ist 3KF. 2CeF₄ + 2H₂O und die Abweichungen (z. B. der höhere Kaligehalt) lassen sich durch die Anwesenheit von etwas Mutterlauge bei den Krystallen, sowie die Schwierigkeit der Analyse erklären.

Eigenschaften. Das Salz stellt ein gelblichweisses, in Wasser unlösliches Pulver vor. Bei stärkster Vergrößerung lassen sich an den Kryställchen Formen unterscheiden, die wahrscheinlich Combinationen des Würfels mit Oktaëder sind; doch waren die Krystalle zu klein zur Prüfung im polarisirten Lichte.

Durch Mangel an reinem Material bin ich vorläufig verhindert gewesen, die Darstellung von löslichen Doppelfluoriden zu versuchen, an welchen sich die Krystallformen messen liessen.

C. Über das Didym-superoxyd.

Geschichte desselben und Ansichten über seine Zusammensetzung.

Schon Mosander, der Entdecker des Didym, beobachtete vor 40 Jahren, dass das beim schwachen Glühen erhaltene Didymoxyd zuweilen braune Farbe besitzt. Marignac¹ untersuchte, besonders im Jahre 1853, diesen Gegenstand ausführlich, konnte aber ein höheres braunes Oxyd von bestimmter Zusammensetzung nicht erhalten. Der Mehrgehalt des höheren Oxyds an

¹ Marignac. Ann. chim. phys. (3) XXXVIII. 148.

Sauerstoff gegenüber dem niederen betrug von 0·32 bis 0·88 p. C. Später fand Hermann¹ 0·446 p. C. Sauerstoff, und Zschiesche² 0·35 p. C.

Im Jahre 1874 hatte Frerichs³ in einer vorläufigen Mittheilung ein neues höheres Oxyd des Didyms beschrieben, welchem die Formel Di_2O_3 zukommen sollte, wenn das niedere Oxyd DiO und $\text{Di}'' = 96$ ist. Im Jahre 1878 haben Frerichs und Smith⁴ angegeben, dass es ihnen durch sechsständiges Erhitzen von, durch Glühen des Nitrats oder Oxalats bereitetem Didymoxyd im Sauerstoffströme, gelungen ist, ein Superoxyd von der Formel Di_4O_9 ($\text{Di} = 144$) zu erhalten, welches auf 100 Di_2O_3 7·13 überschüssigen Sauerstoff enthält.

Lothar Meyer⁵ betrachtet die Formel Di_4O_9 für zweifelhaft.

Der Verfasser der vorliegenden Zeilen hatte schon im Jahre 1877 (vergl. oben, Einleitung) die Vermuthung ausgesprochen, dass der höheren Oxydationsstufe des Didyms in reinem Zustande wahrscheinlich die Formel Di_2O_5 zukäme. Sowie sich das Lanthan mit La_2O_3 an die dreiwertigen, und das Cer mit Ce_2O_4 an das Zirkonium, Thorium und andere vierwertige Elemente im periodischen System anschliesst, so könnte man das Didym mit Di_2O_5 als Analogon von Vanadium, Niob, Tantal und Bismuth ansehen. Diese Ansicht suchte ich in einer im Juni 1877 gelesenen, und an der oben angeführten Stelle abgedruckten Abhandlung näher zu begründen.

Über die wahrscheinliche Zusammensetzung des Didym-superoxyds haben noch andere Chemiker ihre Ansicht ausgesprochen. So Professor Cleve,⁶ welcher mir seine Abhandlung über das Didym freundlichst zuschickte, worin er das Peroxyd als DiO_2 , analog dem Ceroxyd CeO_2 betrachtet. Später stimmte auch Nilson⁷ der Ansicht des erwähnten Forschers zu. In

¹ Hermann, Journ. pr. Chem. LXXXII. 385.

² Zschiesche, Journ. pr. Chem. CIV. 74.

³ Frerichs, Berl. Ber. VII. 798.

⁴ Frerichs und Smith, Lieb. Ann. CXCI. 331.

⁵ Lothar Meyer, Mod. Theorien. 3. Aufl. 322.

⁶ Cleve, Bihang till k. Sv. Akad. etc. Bd. 2. Nr. 12. S. 38.

⁷ Nilson, Berl. Ber. VIII. 655.

Fehling's Handwörterbuch ¹ wird das Didymsuperoxyd ebenfalls als DiO_2 angesehen.

Mendelejeff² äussert sich darüber: „Ist es Di_2O_3 , so muss man das Didym in die 8. Reihe, V. Gruppe stellen.“ Augenscheinlich ist jedoch Mendelejeff im Zweifel über die Natur des fraglichen Oxyds, da er ihm auf derselben Seite auch die Formel DiO_2 gibt, und auf S. 1079 bemerkt, dass er von der oben angenommenen Stellung des Didyms keineswegs überzeugt ist, sondern vermuthet, dass ihm die Stellung IV. Gruppe, 10. Reihe zukommt.

Cleve³ wiederholte die Versuche von Frerichs und Smith und äussert sich darüber wie folgt: „Das braune Didymsuperoxyd soll nach Frerichs und Smith Di_4O_9 sein. Ich habe die Versuche der Verfasser wiederholt, konnte aber kein solches Oxyd darstellen. Das braune Oxyd verlor beim Glühen im Wasserstoffgas nur 0·98 p. C. Sauerstoff.“

Angesichts dieser, einander widersprechenden Ansichten, schien es mir der Mühe nicht unwerth zu sein, den Gegenstand einer eingehenden experimentellen Untersuchung zu unterwerfen, und vor Allem die Richtigkeit meiner eigenen Vermuthung über die Zusammensetzung des Didymsuperoxyds zu prüfen. Da aber die Existenz eines Superoxyds von 7⁰/₁₀₀ Sauerstoffgehalt durch eine der ersten Autoritäten auf dem Gebiete der seltenen Erden geleugnet war, so stellte sich meine Aufgabe als eine sehr schwierige heraus. Und in der That begegnete ich bei meinen Versuchen zahlreichen Schwierigkeiten, sowohl in Bezug auf die Beschaffung von reinem Material, als auch bei Auffinden einer brauchbaren Methode zur Darstellung von reinem Didymsuperoxyd.

Bereitung des Materials. Dazu dienten die nach Ausscheidung des schwefelsauren Lanthans erhaltenen Mutterlaugen. Aus denselben wurde nach einer langen Reihe von Krystallisationen Didymsulfat in grossen Krystallen erhalten. Die Krystallisation führt rascher zum Ziele, wenn man dieselbe nach Mosander's ursprünglicher Vorschrift bei Gegenwart von

¹ Handw. der Chemie von v. Fehling. Bd. II. 968.

² Mendelejeff, Grundlagen der Chemie. III. Aufl. S. 936.

³ Cleve, Berl. Ber. XI. 910.

Vitriolöl ausführt, als wenn man nur mit neutralen Lösungen operirt. Das so dargestellte Product ist aber bei Weitem noch nicht rein.

Es fehlte mir jedoch an einer passenden Methode zur Darstellung von reinen Didympräparaten in etwas grösserer Menge, denn selbst zu den ausgezeichneten Methoden von Bunsen¹ oder Cleve² reichte mein Material nicht aus.

Nach zahlreichen Versuchen führte das folgende, allerdings höchst umständliche Verfahren zum Ziele.

Wasserfreies Didymsulfat wurde in viel Wasser gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt und durch Zutropfen einer Lösung von Oxalsäure (aus einer Glashahnbürette) beinahe alles Didym ausgefällt. Vor der Filtration wurde der Niederschlag mit der Lösung noch längere Zeit digerirt. Dieses Verfahren wurde sowohl mit den erhaltenen Niederschlägen, als auch mit den abfallenden Lösungen noch sehr oft wiederholt, wobei immer eine kleinere Menge Oxalsäure zur Verwendung kam. Endlich erhielt ich gegen 2 Grm. eines Didymoxyds, welches von allen fremden Erden frei war, und dessen chlorwasserstoffsäure Lösung ein Funkenspectrum lieferte, wie man es auf der beigefügten Tafel, Fig. VI abgebildet sieht.

Vom Cerit ausgehend gelangt man zu diesem Resultat erst nach einer Arbeit von mehreren Monaten.

Bestimmung des Atomgewichts. Das reine Material benutzte ich zur Bestimmung des Atomgewichts des Didyms, da über das letztere mehrere von einander abweichende Angaben vorliegen. Ich trachtete besonders, selbst die, von der Hygroscopicität der gewogenen Substanz herrührenden kleinen Fehler, denen Nilson³ bei der Atomgewichtsbestimmung des Ytterbiums begegnete, zu vermeiden.

Das reine Oxalat wurde durch starkes Glühen im doppelten Platintiegel, wobei der innere Tiegel auch bei anhaltendem Glühen sein Gewicht nicht ändert, in das Oxyd verwandelt, das letztere in destillirter verdünnter Salpetersäure vorsichtig auf-

¹ Bunsen, Pogg. Ann. CLV. 375.

² Cleve, Bihang etc. II. S. 34.

³ Nilson, Berl. Berichte. XIII. 1433, Anm.

gelöst, und nach Zusatz der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure am Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das Vertreiben des Wassers geschah durch Erhitzen des Öhrs vom Tiegeldeckel; zum Verjagen der kleinen Menge überschüssiger Schwefelsäure kann das Salz einige Zeit bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Nach dem Versuche erwies es sich als vollständig löslich in Wasser.

Zu den Wägungen benutzte ich eine Oertling'sche Wage, welche mir Herr Professor Roscoe freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Bei Beobachtung der Schwingungen mit dem Teleskop konnte man noch $\frac{1}{100}$ Mgrm. mit einiger Sicherheit ablesen. Der benutzte Gewichtssatz war mit Hilfe derselben Wage genau calibrirt. Zur Wägung des Tiegels diente ein Bunsen'sches Wägefäßchen von dünnem Glas und als Gegengewicht diente ein mit Platin (oder auch Silber) tariirtes Gläschen von gleichem Volum. Das Gewicht solcher Glasgefäße, wenn sie sehr hygroskopische Substanzen, wie Didymsulfat, im offenen Tiegel enthalten, ändert sich selbst nach mehreren Stunden nicht, und zu gleicher Zeit sind die Wägungen auf luftleeren Raum reducirt. Der totale Wägungsfehler war nur ± 0.00011 Grm.

Versuch	Gewogene Erde	Gebildetes Sulfat	Procente im Sulfat an Di_2O , an SO_3		Atomgewicht des Didyms
I.	0.82867	1.41228	58.676	41.324	146.545
II.	0.82183	1.40050	58.681	41.319	146.581
III.	1.18879	2.02473	58.685	41.315	146.604
Mittel:			58.6806	41.3194	146.5766

Die als Atomgewicht des reinen Didyms sich ergebende Zahl 146.58 ($\text{O} = 16$, $\text{S} = 32.074$) fällt zusammen mit der von Nilson und Pettersson¹ unlängst gefundenen: $\text{Di} = 146.5$. Für $\text{H} = 1$, $\text{O} = 15.96$ ist $\text{Di} = 146.18$.

¹ Nilson und Pettersson. Berl. Ber. XIII. 1459. Taf. S. 1461.

Versuche zur Darstellung des Superoxyds.

Da ich erst nach vielen vergeblichen Versuchen zum Ziele gekommen bin, so erlaube ich mir bei der Beschreibung derselben etwas ausführlicher zu sein, um ein Urtheil über die Glaubwürdigkeit der Resultate zu gestatten, und Diejenigen, welche meine Versuche etwa wiederholen wollten, auf die zahlreichen Schwierigkeiten des Gegenstandes aufmerksam zu machen.

1. Nach Frerichs und Smith. Der Versuch wurde genau nach der Angabe der Verfasser wiederholt. Ich bezeichne als „Peroxyd-Sauerstoff“ diejenige Menge, welche 100 Theile Di_2O_3 bei der Oxydation aufnehmen.

	<u>Peroxyd</u>	<u>Oxyd</u>	<u>Peroxyd-Sauerstoff</u>
1.	0·2412	0·2383	1·22
2.	0·3863	0·3759	2·77
3.	0·2017	0·1974	2·18
4.	0·0613	0·0592	3·55

Nach Frerichs und Smith sollte diese Zahl 7·13 betragen. Durch diese Versuche wurde zunächst die Beobachtung von Cleve bestätigt, dass sich nach der Angabe der genannten Herren ein Oxyd Di_4O_9 nicht darstellen lässt.

Ich versuchte deshalb, überschüssigen Sauerstoff auf anderen Wegen in das Didymoxyd einzuführen. Zunächst aber seien hier einige schon früher von anderen Chemikern in dieser Richtung angestellte Versuche angeführt.

Hermann (l. c.) behandelte das Gemisch des Oxydes und des Superoxydes mit verdünnter Salpetersäure, konnte aber auf diese Weise im Rückstande kein sauerstoffreicherer Oxyd erhalten. Ebenso konnte Marignac (l. c.) durch Auskochen mit Salmiaklösung zu einem höheren Oxyd nicht gelangen. Auch führte Schmelzen mit Ätzkali und Kaliumchlorat zu keinem Resultat. Ebenso wird bekanntlich das Didymoxydhydrat durch Behandeln mit unterchloriger Säure (Chlor in Kalilauge) nicht in das Peroxyd verwandelt, sondern einfach aufgelöst. Auch das Sättigen einer Lösung des Chlorids mit Chlor, und Versetzen mit Kalihydrat, führt nicht zum Ziele.

Ich nahm mir vor, die übrigen, überhaupt noch zu Gebote stehenden Mittel zur Darstellung des Didymsuperoxyds zu verwenden.

2. Durch Elektrolyse. Eine Lösung des Acetats wurde unter Benutzung von Platinelektroden zersetzt. Es erfolgte nur am negativen Pole eine Ausscheidung von blassrothen krystallinischen Krusten, die aber neben Didym auch Essigsäure enthielten. Ein ähnliches Product erhält man aus der Lösung des Nitrats, wobei die Flüssigkeit stark sauer wird, und auch das Sulfat verhält sich in gleicher Weise; doch scheidet sich am positiven Pole kein Superoxyd ab. Die Lösung des Sulfats erwärmt sich in Folge des Stromwiderstandes, und bei etwa 80° scheiden sich feine Nadeln des Sulfats $\text{Di}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ aus.

	Berechnet	Gefunden
$\text{Di}_2\text{O}_3 \dots$	45·29	45·24
$3\text{SO}_3 \dots$	31·87	32·68
$9\text{H}_2\text{O} \dots$	22·84	22·08
	100	100

3. Bei Gegenwart von Ceroxyd. 0·4783 Gr. stark geglühtes Didymoxyd wurde im Tiegel mit 0·5085 Ceroxydhydrat entsprechend 0·4341 CeO_2 , vermischt und in Salpetersäure gelöst. Nach Eindampfen zur Trockne wurde das Gemisch bis zur Zerstörung des Nitrats geglüht, jedoch nicht zu stark. Das Gewicht des hellbraunen Rückstandes betrug 0·9464 Grm., ein Gemenge von $\text{Di}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_4$ würde 0·9124 wiegen. Da der Tiegelinhalt bei stärkerem Glühen nur Sauerstoff verlor, sich aber frei von Salpetersäure erwies, so konnte der Unterschied nur als in einer Sauerstoffzunahme bestehend angenommen werden, die auf Kosten des Didymoxyds stattgefunden hatte, denn das Ceroxyd erleidet, auf dieselbe Weise behandelt, keine Gewichtszunahme. Die Zunahme beträgt 0·0368 Gr. für 0·4783 Di_2O_3 , oder 7·7 Sauerstoff auf 100 Di_2O_3 . Nach starkem Glühen über dem Gebläse hinterblieben 0·9135 $\text{Di}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_4$ statt 0·9124.

Beim Behandeln des Rückstandes mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumnitrat, gab das Oxydgemenge an dies letztere nur 0·0221 Gr. Di_2O_3 ab, während 0·4562 in einem,

sowohl in Ammoniumnitrat, wie auch in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Zustande beim Ceroxyd zurückblieben. Es scheint, dass der Rückstand aus einer Verbindung von $\text{Di}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ce}_2\text{O}_4$ besteht.

4. Durch Wasserstoffsperoxyd. Eine Lösung von neutralem reinem Didymnitrat wurde mit viel Wasserstoffsperoxyd übersättigt, und mit verdünnter Ätzkalilösung zu schwach alkalischer Reaction versetzt. Der entstandene grünliche Niederschlag wurde rasch mit der Pumpe abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Er unterscheidet sich auf den ersten Blick von dem Hydrat des Trioxyds. In feuchtem Zustande ist er in dünnen Schichten gräulichgrün, in dicken Schichten gräulichroth. Nach Trocknen im Vacuum, Zerreiben und nochmaligem Trocknen erhält man ein weisses, ins Röthliche spielendes Pulver.

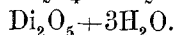
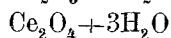
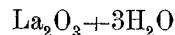
Zur Analyse wurde es in einer Bunsen'schen Röhre erhitzt und das Wasser direct gewogen. Der aus Didymsperoxyd bestehende Rückstand löste sich in Salpetersäure unter Freiwerden von ozonhaltigem Sauerstoff auf. Nach Abscheidung des Didyms durch Ammoniak wurde im Filtrat die kleine Menge beigemengtes Kalium als Sulfat bestimmt.

0.3042 Gr. lieferten 0.0437 Wasser, 0.2313 Didymoxyd und 0.0065 Kaliumsulfat.

Die kleine Menge Kalium wurde als $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Abzug gebracht, doch ändert es das Resultat ganz unerheblich, in welcher Weise man dasselbe abzieht. Für den Rest ergibt sich sehr annähernd die Zusammensetzung $\text{Di}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
$\text{Di}_2\text{O}_3 \dots$	79.87	78.48
$\text{O}_2 \dots \dots$	7.49	8.51 (nur aus der Differenz bestimmbar).
$3\text{H}_2\text{O} \dots$	12.64	13.01
	100	100

Dieses Hydrat, welches ich bisher aus Mangel an Material nicht eingehender untersuchen konnte, ist analog den Hydraten des Lanthan- und Ceroxyds zusammengesetzt:



5. Wasserfreies Didymperoxyd. *Bereitung.* Didymoxyd wurde in Salpetersäure gelöst, und das Nitrat in das basische Salz verwandelt. Letzteres brachte ich in gewogene Porzellanschiffchen und erhitzte es im Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrome. Die Zersetzung wurde bei sehr allmählig gesteigerter Temperatur vorgenommen, und so lange fortgesetzt, bis die, bei neuerlicher Temperaturerhöhung entweichenden Gase farblos waren, und empfindliche Lackmustinctur nicht mehr rötheten. Nach völliger Umwandlung, welche eben bei beginnender dunkler Rothgluth erfolgt, hinterbleibt das Didymsuperoxyd als glänzende, in der Hitze schwarzbraune, nach Erkalten chocolatbraune poröse Masse. Nach Zerreiben wurde es wiederum einige Stunden in sehr dünnen Schichten geglüht, um eine noch anwesende Spur Salpetersäure völlig zu entfernen. Endlich wurden die Schiffchen herausgenommen, und in einem Bunsen'schen Wägeröhrchen gewogen.

Analyse. Ich begegnete grossen Schwierigkeiten, als ich die Zusammensetzung des Didymsuperoxyds nach mehreren, von einander unabhängigen Methoden ermitteln wollte, denn von allen, möglicherweise anzuwendenden Methoden konnte ich nur eine einzige, und dazu noch indirecte, mit Vortheil gebrauchen.

Die jodometrische Methode von Bunsen lässt sich leider nicht verwenden, da das Peroxyd mit Jodkalium und Salzsäure behandelt, eine nur viel geringere Menge Jod in Freiheit setzt, als seinem Gehalt an Superoxyd-Sauerstoff entspricht.

Auch bei der Reduction in Wasserstoff¹ erhielt ich durchwegs zu kleine Zahlen, da das reducirte Oxyd in Folge von unvollständiger Reduction (besonders bei Gegenwart einer Spur Platin aus den Gefässen), und vielleicht auch von Absorption von Wasserstoff bei weiterem Glühen im Platintiegel noch merklich an Gewicht abnimmt. Besondere Versuche haben gezeigt, dass der dadurch bedingte Fehler 1.43 bis 2.32 p. C. betragen kann.

Ebenfalls erhielt ich beim Auffangen und Wägen des dabei gebildeten Wassers durchwegs zu niedrige, selbst unter einander nicht übereinstimmende Zahlen.

¹ Die Reduction im Wasserstoff und Bildung des Wassers fängt erst bei beginnender dunklen Rothgluth an.

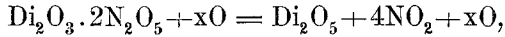
Die einzig brauchbare Methode der Analyse bestand darin, den Gehalt an Superoxyd-Sauerstoff durch starkes Glühen des Peroxyds im doppelten Platintiegel zu ermitteln. Ich hatte mich zunächst überzeugt, dass das Peroxyd beim Glühen Sauerstoff, durch Entzünden eines glimmenden Holzspans nachweisbar, verliert, und dass das entweichende Gas frei von Salpetersäure ist.

Die kleinen Abweichungen der Resultate erklären sich durch einen geringen Gehalt an Feuchtigkeit oder sonstige unvermeidliche Versuchsfehler. Doch folgt aus den, in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen mit hinreichender Wahrscheinlichkeit, dass dem Superoxyd die Formel Di_2O_5 zukommt:¹

Versuch	Peroxyd	Oxyd	Differenz	Peroxyd-Sauerstoff	
				in Procenten	auf 100 Di_2O_3
1.	0·47877	0·43756	0·04121	8·61	9·42
2.	0·45768	0·41755	0·04013	8·77	9·61
3.	0·25766	0·23561	0·02205	8·56	9·36
4.	0·28086	0·25693	0·02393	8·52	9·31
5.	0·22169	0·20220	0·01949	8·79	9·64
6.	0·17343	0·15874	0·01469	8·47	9·25
7.	0·46830	0·42750	0·04080	8·71	9·54
8.	0·34806	0·31794	0·03012	8·65	9·47
9.	0·33770	0·30860	0·02910	8·62	9·43
		Gefunden im Mittel		8·63	9·44
		Berechnet für Di_2O_5		8·58	9·38

¹ Ich hatte mich vorher durch eine lange Reihe von Versuchen überzeugt, dass das Superoxyd desto mehr Sauerstoff enthält, je reiner die Didympräparate sind, und dass die Grenze der Oxydation bei Di_2O_5 erreicht wird.

Die Bildungsweise des Didympentoxyds lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:



wobei $x\text{O}$ einen Überschuss von Sauerstoffgas bedeutet.

Eigenschaften des Didympentoxyds.

Specificisches Volum und Volumeconstitution. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes im Benzin, wobei die im pulverförmigen Oxyd eingeschlossene Luft durch die Luftpumpe entfernt wurde, ergab bei 15° folgende Zahlen:

$$\begin{array}{r} 5 \cdot 171 \\ 5 \cdot 261 \\ 5 \cdot 262 \\ 5 \cdot 358 \\ 5 \cdot 651 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 5 \cdot 171 \\ 5 \cdot 261 \\ 5 \cdot 262 \\ 5 \cdot 358 \\ 5 \cdot 651 \end{array}} \right\} \text{(dasselbe Material)}$$

$$\text{Im Mittel} \dots \overline{5 \cdot 368}$$

Die Abweichungen zwischen den einzelnen Bestimmungen sind durch die ungleiche Beschaffenheit des Materials, nicht aber durch die Ungenauigkeit der Methode bedingt.

Das spezifische Volum für $\frac{1}{2}\text{Di}_2\text{O}_5$ ist 34·8, und diese Zahl stimmt hinreichend überein mit derjenigen, die sich für ein Oxyd R_2O_5 berechnet, das in die V. Gruppe, 8. Reihe, zu stehen kommt, wenn man die spezifischen Volumina aller höheren Oxyde nach Brauner und Watts¹ dem periodischen System entsprechend anordnet.

Diese Zahl bietet uns ferner einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der sterischen Constitution des Didympentoxyds.

$$\begin{array}{l} \text{Vol. } \frac{1}{2}\text{Di}_2\text{O}_5 = 34\cdot8, \text{ Vol. Di} = 22\cdot4; 34\cdot8 - 22\cdot4 = 12\cdot4, \\ 12\cdot4 \times \frac{2}{5} = +5\cdot0 \end{array} \quad \text{(I)}$$

$$\begin{array}{l} \text{Vol. } \frac{1}{2}\text{Di}_2\text{O}_3 = 24\cdot5, \text{ }^2 \text{ Vol. Di} = 22\cdot4; 24\cdot5 - 22\cdot4 = +2\cdot1, \\ 2\cdot1 \times \frac{2}{3} = +1\cdot4 \end{array} \quad \text{(II)}$$

¹ Brauner und Watts, Berl. Ber. XIV. 48. Vgl. Taf. II am Schlusse der vorliegenden Abhandlung.

Nilson und Pettersson, Berl. Ber. XIII. 1461.

$$\begin{aligned} \text{Vol. } \frac{1}{2}\text{Di}_2\text{O}_5 &= 34.8, \text{ Vol. } \frac{1}{2}\text{Di}_2\text{O}_3 = 24.5; 34.8 - 24.5 = \\ &+10.3; 10.3 \times \frac{2}{2} = +10.3 \end{aligned} \quad (\text{III})$$

Aus (I) folgt, dass das mittlere Volum eines jeden der fünf Sauerstoffatome $+5.0$ beträgt.

Aus (II) ergibt sich das Volum für ein O im Di_2O_3 zu $+1.4$, was damit übereinstimmt, dass das Didymoxyd eine ziemlich starke, salzbildende Base ist.

Beim Übergange des Di_2O_3 in das Di_2O_5 beträgt das Volum jedes hinzutretenden Sauerstoffatoms $+10.3$ (III), und demnach sind die letzteren zwei Atome in dem Peroxyd viel weniger fest gebunden, als die ursprünglichen drei Sauerstoffatome. Daraus erklärt sich auch, warum das Didympentoxyd nicht mehr als Base fungiren kann (vgl. weiter unten), und warum es aus Ammoniaksalzen weniger leicht Ammoniak austreibt, als das stärker basische niedere Oxyd.

Verhalten gegen Säuren. Das Didympentoxyd löst sich in verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure mit Leichtigkeit auf, und zwar in der Kälte ohne Gasentwicklung. Die Lösung enthält entweder Salze des Trioxyds neben Wasserstoffsuperoxyd, oder etwa nur höchst unbeständige Salze des Pentoxyds(?), und zersetzt sich beim Erwärmen unter Sauerstoffentwicklung. Aus der kalten Lösung wird durch Alkalien das Pentoxydhydrat gefällt. Beim Behandeln mit concentrirteren Säuren wird ozonhaltiger Sauerstoff entwickelt. Beim Lösen in Salzsäure wird Wasserstoffperoxyd, respective Sauerstoff, neben nur sehr wenig Chlor, frei. In wässriger Flusssäure ist das Pentoxyd beinahe unlöslich; selbst bei stundenlangem Kochen wird es nur unbedeutend angegriffen.

Verhalten gegen Ammoniumsalze. Betrachtet man die Stellung des Didyms im periodischen System (siehe Taf. I am Ende der Abhandlung), so würde man erwarten, dass das Pentoxyd in Ammoniumsalzen schwer oder unlöslich sein wird. Kocht man es jedoch mit denselben, so wird es zersetzt und zum Theil gelöst, und der Rückstand besteht aus dem basischen Salz der Säure, deren Ammoniaksalz man angewendet hatte.

Behandelt man hingegen das Didympentoxyd mit einer kalten concentrirten Lösung von neutralem Ammoniumnitrat, so erscheint es darin als schwer löslich und der in Lösung

gegangene Antheil besteht neben Didym (nach theilweiser Reducation [?] gelöst,) zum Theil noch aus Spuren von fremden, dem Peroxyd beigemengten Erden, deren Gegenwart sich darin durch andere Mittel nicht mehr nachweisen lässt. Eine Lösung von 31 Grm. Ammoniumnitrat in etwa 600 CC. Wasser nahm nach 24, respective 72 Stunden 0·0194, respective 0·0217 Grm. auf. Das niedere Oxyd des Didyms ist unter denselben Umständen bedeutend leichter löslich, wie schon Damour und Deville¹ gefunden haben, denn dieselbe Menge Nitratlösung löste, wie ich fand, nach 24 Stunden 0·208 Grm. Didymoxyd auf. Noch grösser ist die, unter denselben Umständen aufgenommene Menge Lanthanoxyd, nämlich 0·5877 Grm. Die relative Löslichkeit der drei Oxyde wird demnach durch folgende Zahlen ausgedrückt:

Di_2O_5	0·0205	Grm. =	1
Di_2O_3	0·2080	„ =	10
La_2O_3	0·5877	„ =	29.

Die Zahlen verhalten sich zu einander wie 1 : 10 : 29 und können als annäherndes relatives Mass des elektrochemischen Charakters dieser drei Oxyde angesehen werden.

Es liegt der Gedanke nahe, dieses verschiedene Verhalten des Didympentoxyds und Lanthantrioxyds zur directen Trennung des Lanthans vom Didym zu verwenden. Doch ist es mir bisher nicht gelungen, dieses Verhalten zu einer quantitativen Trennung zu benützen, obwohl ich andererseits die Methode so weit ausgebildet habe, dass sie zur raschen Bereitung von reinen Lanthan- oder Didympräparaten führt.² Ich werde darüber mit der Zeit eingehender referiren.

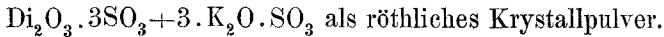
Versuche zur Darstellung der Salze des Didympentoxyds.

Beim Eindampfen der Lösungen des Pentoxyds in Säuren am Wasserbade oder im Vacuum erhält man nur Salze des Trioxyds.

¹ Damour und Deville, Compt. rend. LIX. 270.

² Man behandelt ein Gemenge von Lanthanoxyd und Didympentoxyd (nach Entfernen des Cers und Yttriums) mit einer Menge Ammoniumnitratlösung, die gerade hinreicht, die Hälfte der Oxyde in Lösung zu bringen, und wiederholt dasselbe Verfahren zwei bis dreimal, sowohl mit dem ungelösten Rückstande, als auch mit dem in Lösung gegangenen Antheile unter Benützung von kleineren Mengen Nitratlösung.

Ich hoffte durch Versetzen der Lösung des Pentoxyds in Schwefelsäure mit Kaliumsulfat ein Doppelsulfat des Pentoxyds zu erhalten, erhielt dabei aber nur das Salz des Trioxyds:

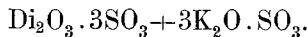


I. 0·3563 Grm. ergaben 0·1093 Di_2O_3 und 0·1699 K_2SO_4 .

II. 0·2106 ergaben 0·2725 BaSO_4 .

Berechnet	Gefunden	
	I	II
$\text{Di}_2\text{O}_3 = 30 \cdot 86$	30·68	—
$\text{K}_2\text{O} = 25 \cdot 68$	25·80	—
$\text{SO}_3 = 43 \cdot 46$	—	43·99.
100		

Ein ähnliches Doppelsalz erhielt ich bei der Fällung einer mit Wasserstoffsperoxyd versetzten Lösung des Didymsulfats mit Kaliumsulfat, nämlich:



I. 0·515 Salz ergaben 0·1429 Di_2O_3 ¹ und 0·2855 K_2SO_4

II. 0·8105 „ „ 0·2291 Di_2O_3 und 0·4487 K_2SO_4 ,

III. 0·4195 lieferten 0·5305 BaSO_4 .

IV. 0·5105 „ 0·6509 BaSO_4 .

V. 0·5615 „ 0·7184 BaSO_4 .

Berechnet	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
$\text{Di}_2\text{O}_3 = 26 \cdot 68$	27·75	28·16	—	—	—
$\text{K}_2\text{O} = 29 \cdot 49$	29·98	29·94	—	—	—
$\text{SO}_3 = 43 \cdot 83$	—	—	43·51	43·86	44·02
100					

Beide Salze gehören nur dem Trioxyd an.

¹ Die Fällung des Didymoxyds mit Ammoniak muss zweimal vorgenommen werden, da es sonst alkalihaltig niederfällt.

Es ist nur ein Fall bekannt, welcher uns zu der Annahme führen könnte, dass das Didympentoxyd bei Gegenwart der Salze anderer höherer Oxyde als salzbildende Base fungirt. Die Lösung der rohen „Ceritoxyle“ in Salpetersäure ist zuweilen intensiv violett gefärbt, und selbst die, durch Eingiessen in kochendes schwefelsäurehaltiges Wasser erhaltene, über dem ausgefällten Cersalz befindliche Lösung besitzt zuweilen diese Farbe, die unter gleichen Umständen den Salzen des Trioxyds nicht zukommt.

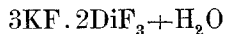
Ich versuchte ferner, vom Didympentoxyd ausgehend, Doppelfluoride eines Didympentafluorids darzustellen, analog wie man aus dem Ceroxyd, das noch als elektropositives Radical wirken kann, beim Ersatz des Sauerstoffs durch das elektro-negativere Fluor Doppelsalze erhält, in denen das Cer die Rolle eines elektronegativen Bestandtheiles spielt.

Das Pentoxyd löst sich jedoch weder in Flusssäure, noch in einer Lösung von saurem Kaliumfluorid auf. Die Umwandlung in ein Doppelfluorid tritt erst ein, wenn man das Pentoxyd mit der Lösung des sauren Kaliumfluorids zur Trockne eindampft und einige Zeit über der Flamme erhitzt. Das nach Auswaschen des überschüssigen Kalisalzes durch Wasser hinterbleibende violette Krystallpulver wurde zwischen Fliesspapier gepresst und im Vacuum getrocknet.

Zur Analyse wurde es durch Schwefelsäure zersetzt, das Didym nach wiederholter Fällung mit Ammoniak als Oxyd bestimmt, und das Kalium als Sulfat gewogen. Die Bestimmung des Fluorgehaltes fällt, in Folge unvollständiger Zersetzung durch kohlen-saures Natronkali, zu niedrig aus.

I.	0.4863	Salz	ergaben	0.2777	Di_2O_3	und	0.2100	K_2SO_4 ,
II.	0.4493	„	„	0.2578	Di_2O_3	und	0.1894	K_2SO_4 ,
III.	0.6582	„	„	0.6401	Didymsulfat	und	0.3198	CaF_2 ,
IV.	0.5622	„	„	0.3144	Di_2O_3	und	0.2985	CaF_2 ,
V.	0.4463	„	„	0.2558	Di_2O_3	und	0.2457	CaF_2 ,
VI.	0.5608	„	„	0.0165	Wasser.			

Das Salz besitzt die Zusammensetzung:



Berechnet	Gefunden					
	I	II	III	IV	V	VI
Di = 48·91	49·00	49·23	48·79	47·98	49·17	—
K = 19·57	19·40	18·93	—	—	—	—
F = 28·52	—	—	23·67	25·87	26·82	—
H ₂ O = 3·00	—	—	—	—	—	2·94
<u>100·00</u>						

Aus dieser Reihe von Analysen folgt, dass hier das Didym nicht etwa als DiOF₃ vorhanden ist, wie man hätte erwarten können.

Ein zweites Salz mit etwas weniger Kaliumfluorid bereitet, ergab bei der Analyse:

I. 0·5979 Salz lieferten 0·3793 Di₂O₃ und 0·1593 K₂SO₄.

II. 0·6270 ergaben 0·0171 H₂O.

Das Salz ist 3KF·3DiF₃+H₂O.

Berechnet	Gefunden	
	I	II
Di = 54·75	54·43	—
K = 14·61	14·67	—
F = 28·40	—	—
H ₂ O = 2·24	—	2·73
<u>100·00</u>		

Endlich versuchte ich noch ein dem Pentoxyd entsprechendes Doppelfluorid aus dem oben beschriebenen Pentoxydhydrat darzustellen. Das feuchte grünliche Hydrat verwandelt sich in Berührung mit einer kalten Lösung von Kaliumhydrofluorid in einen amorphen rosenrothen Körper. Dabei entwickelt sich etwas Sauerstoff und die überstehende Lösung enthält etwas Wasserstoffsperoxyd.

Die Analyse wurde in der oben beschriebenen Weise ausgeführt.

I. 0·5819 ergaben 0·385 Di₂O₃ und 0·1479 K₂SO₄

II. 0·6213 „ 0·414 Di₂O₃ „ 0·148 K₂SO₄,

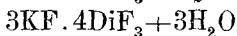
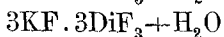
III. 0·5819 „ 0·0282 H₂O.

Das Salz ist: 3KF·4DiF₃+3H₂O.

Berechnet	Gefunden		
	I	II	III
Di = 56·14	56·77	57·14	—
K = 11·25	11·41	10·69	—
F = 27·33	—	—	—
H ₂ O = 5·18	—	—	4·85
<hr/> 100·00			

Aus den oben angeführten Versuchen, wobei ich, aus Mangel an Material gezwungen wurde, die verschiedenen Verbindungen durch wiederholtes Verarbeiten derselben kleinen Menge reinen Didyms zu bereiten, sieht man, dass es mir bis jetzt nicht gelingen wollte, ein einziges Salz darzustellen, in welchem fünfwerthiges Didym entweder als elektropositiver, oder als negativer Bestandtheil fungiren würde. Die einzigen, bisher bekannten Verbindungen des fünfwerthigen Didyms sind demnach das Pentoxyd Di_2O_5 und sein Hydrat $\text{Di}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$, ebenso wie das Bismuthpentoxyd und seine Hydrate die einzigen bisher mit Sicherheit bekannten Verbindungen des fünfwerthigen Bismuths vorstellen.

Die Zusammensetzung der Salze:



liefert den Beweis, dass das dreiwerthige Didym, dessen Oxyd eine ziemlich starke Basis ist, in Verbindung mit Fluor die Rolle eines negativen Radicals spielt. Ähnliche Doppelsalze werden voraussichtlich alle seltenen Erden liefern. Bisher sind solche nur von dem zweiwerthigen Beryllium und den vierwerthigen Elementen Zirkonium, Cerium (vgl. oben) und Thorium bekannt.

Bedeutung der höheren Oxyde der seltenen Erdmetalle.

Es ist wahrscheinlich, wie ich im theoretischen Theile näher darlegen will, dass auch die meisten übrigen seltenen Erden höhere Oxyde bilden. Dieselben werden uns ein Mittel in die Hand geben, zu beurtheilen, ob eine Erde noch verunreinigt ist

oder nicht. Kennen wir einmal den Sauerstoffgehalt des Peroxyds, so wird sich die Menge der begleitenden Erde einfach berechnen lassen. In vielen Fällen werden die Peroxyde die einzige chemische Reaction für die Erkennung der Reinheit der Erden abgeben, z. B. beim Didym. In allen Fällen werden aber die höheren Oxyde wichtige, und bei den seltenen Erdmetallen besonders erwünschte charakteristische Unterscheidungsmerkmale abgeben.

D. Über das Lanthan.

Geschichte des Atomgewichts.

Schon in der Einleitung habe ich hervorgehoben, dass Mendelejeff, bei Behandlung der Frage nach der Stellung der Ceritmetalle im periodischen System, in Betreff des Lanthans unsicher war. Zu jener Zeit (1870—1871) lagen zwar mehrere Bestimmungen vor, welche das Äquivalent = 46·4, respective das Atomgewicht $\text{La}^{\text{III}} = 139\cdot2$ ($46\cdot4 \times 3$) ergeben hatten; doch die letzten, in den Jahren 1869 und 1870 ausgeführten übereinstimmenden Bestimmungen von Zschiesche¹ und Erk² führten zu den Zahlen 45·07 und 45·13 für das (Wasserstoff-) Äquivalent des Lanthans. Da letztere Bestimmungen beinahe die einzigen waren, welche durch Nachweis der völligen Abwesenheit des Didymspectrums eine Garantie für die Reinheit des Versuchsmaterials lieferten, so nahm Mendelejeff dieselben als richtig an. Mit dem Atomgewicht 135, welches das dreifache Multiplum des Äquivalents 45 ist, würde das Lanthan nicht in das periodische System passen, da sein Atomgewicht kleiner wäre als das des Baryums (137·2). Deshalb nahm Mendelejeff das Vierfache von 45, $\text{R}^{\text{IV}} = 180$ als Atomgewicht des Lanthans an, und stellte das letztere Element in die IV. Gruppe, 10. Reihe.

Spätere, mit ebenfalls didymfreiem Material ausgeführte Bestimmungen von Cleve³ und Marignac⁴ ergaben die Zahlen $\text{La}^{\text{III}} = 139\cdot15$ respective 138·81, oder rund 139 ($0 = 16$).

¹ Zschiesche, Journ. f. prakt. Chemie. CVII. 65.

² Erk, Zeitschr. f. Chem. (2). VII. 100.

³ Cleve, Bihang till K. Svensk. Vet. Ak. Handl. Bd. 2. Nr. 7 S. 31.

⁴ Marignac, Archives Sc. ph. nat. XLVI. 215.

Wahres Atomgewicht.

Ich führe hier das Resultat zweier von mir ausgeführter Atomgewichtsbestimmungen des Lanthan aus, durch welche die Zahlen von Cleve und Marignac bestätigt wurden. Das durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigte Lanthansulfat wurde in das Oxyd verwandelt, dasselbe mit kaltem Ammoniumnitrat erschöpft, und das Verfahren mit dem gelösten Antheile mehrmals wiederholt. Die letzten Producte waren didymfrei, und zeigten als Chlorid im Funken geprüft, das schon von Bunsen gezeichnete normale Lanthanspectrum. (Vgl. die Tafel, Fig. V.) Dieses Präparat wurde zur Atomgewichtsbestimmung benutzt, und das Sulfat, welches längere Zeit zur dunklen Rothgluth erhitzt werden konnte, ohne sich zu zersetzen, löste sich nach dem Versuche in Wasser ganz klar auf.

	<u>Oxyd</u>	<u>Sulfat</u>	<u>p. C. La₂O₃</u>	<u>Atomgewicht</u>
I.	1·75983	3·05707	57·566	138·94
II.	0·92417	1·60589	57·549	138·83
			Mittel	138·88

Erklärung des scheinbaren Atomgewichts.

Bei der Durchmusterung einer Reihe zwischen dem Lanthan und Didym liegender Fractionen fand ich einige, die farblos waren, und bei der Atomgewichtsbestimmung zu der Zahl $R^{III} = 135·47$ führten. Bei der spectralanalytischen Prüfung fand ich jedoch, dass hier ein Element von dem Atomgewicht $R^{IV} = 180$ nicht vorliegt, sondern dass dieses Atomgewicht nur scheinbar ist, da die Erde aus einem Gemische von Lanthanoxyd und Yttriumoxyd besteht.

Fremde Linien im Spectrum der Ceritmetalle.

Bei der Durchmusterung der Spectra einer Reihe aus den „Ceritoxiden“ erhaltenen Fractionen, habe ich mich davon überzeugt, dass die Yttererde nicht die einzige seltene Erde ist, die neben dem Lanthan-, Cer- und Didymoxyd im Cerit vorkommt. Die von mir beobachteten neuen Linien, welche weder dem Cer, noch dem Lanthan und Didym angehören, sind auf der bei-

gefügten Tafel (Fig. VII) gezeichnet. Einige davon gehören dem Yttrium, und diese sind durch darunter gestellte kleine Punkte bezeichnet.

Mit der Untersuchung der (besonders der cerhaltigen) Fractionen, in welchen diese Linien vorkommen, bin ich eben beschäftigt und gedenke darüber später zu referiren. Es wäre möglich, dass diese Linien einigen, in neuester Zeit entdeckten Elementen, deren Funkenspectra wir zum Theil noch gar nicht kennen, gehören.

Fig. I der beigegeführten Tafel stellt die von mir benützte Scala, mit der Scala in Wellenlängen von 10 zu 10 W. L. dar, wie ich dieselbe mit Hilfe der Linien des Sonnenspectrums, Fig. II, und des Luftspectrums, Fig. III, ermittelt habe. Auf Fig. IV, V und VI sind die Linien von Cer, Lanthan und Didym, mit Einschluss der feinsten Linien gezeichnet. Auf Fig. VII die fremden Linien und Fig. VIII das Absorptionsspectrum des Didyms, wobei ich mich überzeugt habe, dass im Cerit kein anderes Element vorkommt, welches in dem sichtbaren Theile des Spectrums Absorptionsstreifen zeigt. Auch glaube ich, besonders aus der Überführbarkeit des Didyms in das Pentoxyd, schliessen zu können, dass das Didym des Cerits mit dem Atomgewicht $Di = 146.58$ ein homogener Körper¹ ist, oder wenigstens keine erhebliche Menge fremder Erden enthält.

Zweite Abtheilung.

Theoretischer Theil.

A. Übersicht der Valenzlehre.

Die obige Experimentaluntersuchung habe ich mit der Absicht ausgeführt, einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Valenz der seltenen Erdmetalle zu erlangen. In den folgenden Zeilen möchte ich mir erlauben, den Standpunkt zu rechtfertigen,

¹ Vgl. Delafontaine, C. r. LXXXVII. 634; Lecoq de Boisbaudran, C. r. LXXXVIII. 322; Soret, C. r. LXXXVIII. 422; Cleve, Bull. Soc. Chim. XXXI. 147; J. L. Smith und Boisbaudran, C. r. LXXXVIII. 1167.

von welchem ich hierbei ausgehe. Weiter unten habe ich auch einige in der letzten Zeit ausgeführte Experimentaluntersuchungen und ihre Bedeutung für die Valenzlehre und das periodische System, besprochen.

Zunächst möchte ich die Grundsätze der beiden herrschenden Valenzlehren kurz andeuten.

a) Die Frankland-Kolbe'sche Lehre.

Dieselbe ist, der zweiten Lehre gegenüber, als die ältere anzusehen, da sie aus der Berzelius'schen Lehre unmittelbar hervorgegangen ist. Auf die Geschichte der Verdienste, welche sich um die Begründung dieser Lehre Frankland und Kolbe¹ erworben haben, kann ich hier leider nicht näher eingehen, und möchte nur bemerken, dass Frankland² im Jahre 1852 in seiner berühmten Abhandlung, welche als Grundstein der heutigen Valenzlehre angesehen werden muss, die Idee vom chemischen Werthe der Elemente zum ersten Mal ausgesprochen hat.

Unter den Chemikern, welche die Frankland-Kolbe'sche Lehre nach Erscheinen der bahnbrechenden Abhandlung von Cannizzaro mit Benützung der neueren Atomgewichte weiter fortpflanzten, sind besonders zu erwähnen Butlerow,³ welcher die Lehre vom sechswerthigen Schwefel nochmals betonte, und Erlenmeyer,⁴ die aber damals in manchen ihrer Anschauungen der zweiten, modernen typischen Lehre huldigten.

Viel zur Entwicklung der Frankland-Kolbe'schen Lehre hat auch H. L. Buff in seinen Abhandlungen, besonders aber in seiner Schrift⁵ beigetragen. Aber das Verdienst, jene Lehre auf beinahe alle Elemente ausgedehnt zu haben, gebührt entschieden Blomstrand. Besonders auf S. 102—185 seiner Schrift⁶ finden wir höchst interessante Anschauungen entwickelt, welche sich erst heute bei den Chemikern allmählig die Bahn brechen.

¹ Siehe Kolbe, Handw. der Chemie. Bd. IV. 218; Lehrbuch I. 22 u. ff.; Lieb. Ann. LIV. 145, LXXV. 211, LXXVI. 1; Frankland und Kolbe, daselbst. LXV. 288.

² Frankland, Lieb. Ann. LXXXV. 329. — Phil. Trans. CXLII. 417.

³ Butlerow, Zeitschr. f. Chem. 1863. 507.

⁴ Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chem. 1864. 633. Vgl. auch „Lehrbuch“.

⁵ H. L. Buff, Grundlehren der theoretischen Chemie. Erlangen 1866.

⁶ Blomstrand, Die Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869.

Ein grosses Verdienst Blomstrand's liegt, meiner Ansicht nach, auch darin, den Grundsatz: „Das Gesetz der Atomigkeit ist nur ein veränderter Ausdruck des Gesetzes der multiplen Proportionen“, entschieden hervorgehoben zu haben. Ausgehend von demselben vermochte er zuerst die grosse Bedeutung der anorganischen Sauerstoffverbindungen als wahrer Ausdrücke des Atomwerthes der Elemente, zu erkennen.

Nur in einem Punkte ist Blomstrand etwas unsicher; er äussert sich,¹ dass er „über die letzte Grenze der Verbindungsfähigkeit“ der Elemente bis jetzt eine bestimmte Meinung nicht aussprechen wolle.

Mendelejeff hat das Verdienst, dies wenigstens in Bezug auf „atomistische“ Verbindungen gethan zu haben. Er beantwortete diese Frage durch sein periodisches Gesetz: „Die Eigenschaften der einfachen Körper, sowie auch die Formen und Eigenschaften ihrer Verbindungen, befinden sich in periodischer Abhängigkeit von der Grösse der Atomgewichte der Elemente.“

Nach Mendelejeff bildet auch die höhere Oxydationsstufe für jedes Element die, in Bezug auf die Grenze der Verbindungsfähigkeit bezeichnendste Verbindung, da die Anzahl der Sauerstoffatome in den höheren Oxyden für die Elemente einer natürlichen Gruppe dieselbe ist, und von Gruppe zu Gruppe regelmässig zunimmt. Erst durch diese Betrachtungen, die gewiss nicht einseitig² zu nennen sind, ist auf die Wichtigkeit des Studiums des höheren Oxydationsstufen³ hingewiesen worden.

Die höchste Sättigungscapacität, welche sich aus der Zusammensetzung der letzteren ergibt, wollen wir hier als „Grenzwert“ bezeichnen.

b) Die moderne typische Theorie.

Es ist bekannt, wie dieselbe aus der Gerhardt'schen Typentheorie, vorzugsweise aus Betrachtungen organischer Verbindungen hervorgegangen ist. Nach derselben ist

¹ Blomstrand, daselbst, S. 398.

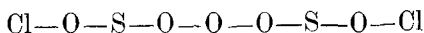
² Vgl. Lossen, Lieb. Ann. CCIV. 357.

³ Vgl. Brauner, Berl. Ber. XIV. 53, wo man die Zusammenstellung verschiedener physikalischer Eigenschaften der höheren Oxyde findet.

1. die Valenz constant,
2. nur aus unzersetzt flüchtigen Verbindungen und
3. nur aus Verbindungen mit anderen monovalenten Elementen abzuleiten.

Inconsequenzen der typischen Theorie.

Doch um von der Constitution der Sauerstoffverbindungen eine Vorstellung zu geben, musste diese Schule vielfach zu Formeln wie:



ihre Zuflucht nehmen. Auch hat Blomstrand¹ darauf hingewiesen, dass das unterchlorigsaurer Kali K—O—Cl viel beständiger sein müsste als das überchlorigsaurer Kali, wenn diesem die Formel K—O—O—O—Cl zukäme, während doch das letztere Salz der Einwirkung von Schwefelsäure oder von ziemlich starker Glühhitze widersteht. Die Hypothese von der kettenförmigen Structur der höheren Sauerstoffverbindungen wurde zwar von ihrem Urheber selbst zurückgenommen,² von den Anhängern der typischen Schule aber noch nicht aufgegeben.

Viele Anhänger dieser Schule nehmen noch jetzt den Phosphor in der Phosphorsäure als dreiwertig an, obgleich sowohl das Phosphorpentachlorid (im Dampfe des Trichlorids) nach Wurtz,³ als auch das Pentafluorid nach Thorpe⁴ unzersetzt flüchtige Verbindungen des Phosphors mit fünf einwertigen Atomen vorstellen. Weiter sind zu nennen das NbCl_5 , TaCl_5 und SbCl_5 , die zu derselben (fünften) natürlichen Gruppe gehören.

Dasselbe gilt von den Elementen der sechsten Gruppe. Aus den unzersetzt flüchtigen Verbindungen Chromhexafluorid⁵ und Wolframhexachlorid⁶ dürfte sich selbst für die Anhänger der typischen Lehre die Sechswertigkeit dieser

¹ Blomstrand, l. c. S. 158.

² Wurtz, La Théorie Atomique, p. 168. Anmerkung.

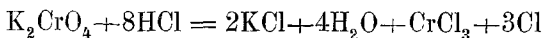
³ Wurtz, Compt. rend. LXXVI. 601.

⁴ Thorpe, Proc. Roy. Soc. XXV. 122.

⁵ Unverdorben, N. Tr. IX. 1, 26.

⁶ Roscoe, Lieb. Ann. CLXII. 349.

Metalle ergeben. Vom Standpunkte des periodischen Systems nehmen wir an, dass analoge Verbindungen einer natürlichen Gruppe auch dieselbe Constitution besitzen, und da viele Verbindungen der Elemente der sechsten Gruppe unter einander isomorph sind, so sind wir auch berechtigt, das Selen und den Schwefel¹ etc. im Maximum als sechswerthig anzusehen. Die Anhänger der typischen Theorie nehmen noch jetzt die Elemente Schwefel, Chrom etc., in den von uns als sechswerthig betrachteten Verbindungen für zweierthig an, z. B. in H_2SO_4 , K_2CrO_4 etc., was aber im Widerspruch damit steht, dass bei der Reaction:



eine Reduction der höheren Verbindungsstufe des Chroms zu der niederen, und deshalb auch eine Erniedrigung der Sättigungscapacität stattfindet. Bei Annahme des zweierthigen Chroms im Chromat, würde dasselbe bei jener Reaction eine höhere Werthigkeit erlangen.

Aus der Existenz des flüchtigen Manganheptafluorids MnF_7 (Wöhler,² Dumas³) und dem Isomorphismus der überchlorsauren mit den übermangansauren Salzen lässt sich analog für die übrigen Elemente der siebenten Gruppe (mit Ausnahme des Fluors) der Grenzwert sieben ableiten.

Es dürfte den Typikern schwer fallen, bei Annahme der Formeln $\text{K}-\text{O}-\text{O}-\text{Cr}^{\text{VI}}-\text{O}-\text{O}-\text{K}$ für chromsaures und $\text{K}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{Mn}^{\text{I}}$ für übermangansaures Kali die Bildung der entsprechenden Fluoride CrF_6 und MnF_7 zu erklären.

Allerdings sind Versuche gemacht worden, die Existenz solcher Art flüchtiger Verbindungen bei Annahme einer niederen Valenz zu erklären. So wurde z. B. das Phosphorpentachlorid von Alex. Naumann⁴ als eine „Molecularverbindung“ angesehen, die im Dampfzustande unzersetzt bestehen kann.

Andererseits hat Lothar Meyer⁵ den Ausdruck „Affinitätsindex“ eingeführt, um damit die Werthigkeit zu bezeichnen, die

¹ Über den Versuch, die Hexavalenz des Schwefels direct nachzuweisen, siehe im Anhang (A).

² Wöhler, Pogg. Ann. IX. 619.

³ Dumas, Ann. chim. phys. (2). XXXVI. 81.

⁴ Naumann, Berl. Ber. II. 345.

⁵ Lothar Meyer, Berl. Ber. VI. 101.

sich aus der Zusammensetzung der höheren Oxydationsstufen ergibt. Doch finden wir in den späteren Publicationen dieses Forschers den Ausdruck nicht mehr wieder, da L. Meyer den typischen Standpunkt aufgegeben¹ und sich im Princip der Kolbe-Frankland'schen Schule angeschlossen hat.

Betrachtungen im Sinne der Frankland-Kolbe'schen Lehre.

Bedeutung der Superoxyde. Unter den (gegen 50) höheren Oxyden, die uns ein Mass des Grenzwertes abgeben, gibt es viele (gegen 20), die als Superoxyde reagiren, d. h. aus Jodkalium und Salzsäure Jod ausscheiden,² obwohl einige davon gleichzeitig Säuren sind. Ferner zeigen noch einige Oxyde der Elemente der VIII. Gruppe (im freien oder gebundenen Zustande), die die Grenzform RO_4 nicht erreichen, ebenfalls die Superoxydreaction, wie die Oxyde oder Salze von Fe, Co, Ni, Rh, Jr. Daneben geben noch die Elemente: Li, Na, K, Cu, Ag, Au, Ca, Zn, Sr, Ba mehr oder weniger beständige Superoxyde.

Die Trennung der Superoxyde in zwei Classen, Superoxyde des Wassertypus, und Superoxyde des Wasserstoffsuperoxydtypus lässt sich nicht scharf durchführen, da nach Blomstrand³ die Fähigkeit eines Superoxyds mit Salzsäure Chlor oder Wasserstoffsuperoxyd zu geben, nur auf der verschieden stark positiven Natur des betreffenden Metalls beruht. (Beim Didym-superoxyd scheinen beide Reactionen gleichzeitig zu verlaufen.)

Ob die Verbindungsform, die sich aus der Zusammensetzung eines Superoxyds ergibt, mit dem „Grenzwert“ identisch ist, oder über denselben reicht, — dazu gelangen wir nur durch, auf das periodische System gestützte Betrachtungen. Da die Formen der Superoxyde der zehn zuletzt angeführten Elemente der ersten und zweiten Gruppe über den gegenwärtig angenommenen Grenzwert reichen, so soll die Möglichkeit ihrer Auffassung erst weiter unten besprochen werden. (Siehe unter C.) Jetzt will ich zur Betrachtung der Valenz der seltenen Erdmetalle übergehen.

¹ Lothar Meyer, Mod. Theorien. 3. u. 4. Aufl., ferner Berl. Ber. XIII. 265.

² Nur bei wenigen derselben ist die Bunsen'sche Methode zur quantitativen Bestimmung benutzt worden.

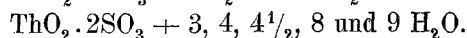
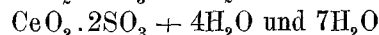
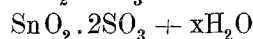
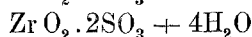
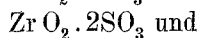
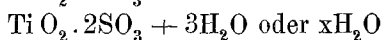
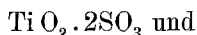
³ Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, 177.

B. Grenzwertb der seltenen Erdmetalle und ihre Stellung im periodischen System.

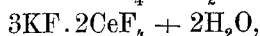
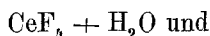
C e r i u m.

Nachdem Mendelejeff im Jahre 1870 die richtige Zusammensetzung der Verbindungen des Ceriums erkannt hatte, bemerkte er zugleich, dass das wahre Atomgewicht ungefähr = 140 sein dürfte, also höher, als die bisherigen Bestimmungen (137—139) ergeben haben. Diese Vermuthung wurde später durch die von Bührig¹ und von Hillebrand² ausgeführten Bestimmungen, die zu der Zahl 141·6, respective 140·55 für das Atomgewicht geführt haben, bestätigt, so dass wir jetzt die runde Zahl 141 als das wahre Atomgewicht des Ceriums betrachten können.

Die Ansicht Mendelejeff's, dass das Cerium als IV—8³ im System steht, wurde von den Chemikern nicht anerkannt, weil das Ceroxyd ein Superoxyd ist, wobei aber unbeachtet geblieben ist, dass es selbst bei der stärksten Rothgluth den Superoxyd-Sauerstoff nicht verliert, sondern, im Gegentheil, nach der Reduction im Wasserstoff sich an der Luft wieder oxydirt. Es ist ferner nur in concentrirten Säuren löslich, und bildet dabei Salze, die den Salzen der übrigen Oxyde der vierten Gruppe ganz analog sind, z. B.:



Durch Darstellung der Salze:

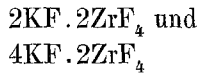


¹ Bührig, Journ. f. prakt. Chem. (2) XII. 215.

² Hillebrand, Pogg. Ann. CLVIII. 71.

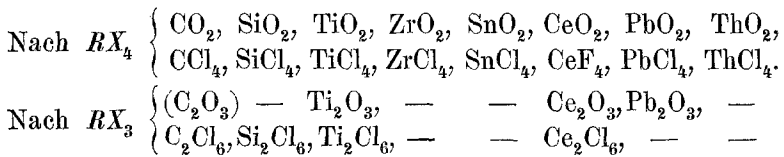
³ So bezeichne ich nach Mendelejeff der Kürze halber die Stellung in der IV. Gruppe und 8. Reihe und werde dieselbe Bezeichnungsweise (römische Ziffer für die Nummer der Gruppe, und arabische Ziffer für die der Reihe) auch weiter unten gebrauchen.

von denen das letztere zwischen zwei Zirkonsalze:



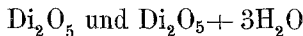
zu stehen kommt, glaube ich selbst den Anforderungen derjenigen Chemiker genügt zu haben, welche die Valenz nur aus Verbindungen mit einatomigen Elementen oder Radicalen ableiten.

Mit dem Nachweis der vierwerthigen Natur des Ceriums im Sinne der Frankland-Kolbe'schen Lehre ist auch seine Stellung im periodischen System, IV. Gruppe, 8. Reihe, endgiltig festgestellt. Es kommt aber auch in der Beziehung den Elementen derselben Gruppe nahe, dass es neben Verbindungen nach RX_4 auch solche nach der Form RX_3 bildet:

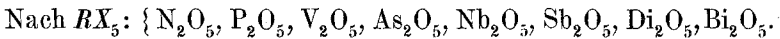


Didym.

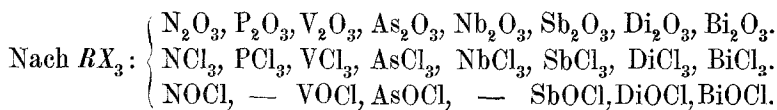
Mit den oben beschriebenen Verbindungen



kommt das Didym, $\text{Di} = 146.6$, in die V. Gruppe, 8. Reihe zu stehen. Durch den Umstand, dass das Pentoxyd ein Superoxyd ist, kommt es den übrigen Elementen derselben Gruppe nahe, von denen einige, besonders das Vanadium und Bismuth, Pentoxyde geben, die ebenfalls als Superoxyde reagiren. Das Didym findet eine fernere Analogie mit den Elementen der fünften Gruppe auch darin, dass es ein Bestreben zeigt, die niedere Form RX_3 in seinen Verbindungen anzunehmen. Dies ist besonders auch beim Bismuth der Fall, so dass geraume Zeit von fünfatomigen Verbindungen dieses Elementes gar keine Rede war.¹ Folgende Zusammenstellung zeigt die analogen Verbindungen der drei-fünferthigen Elemente:



¹ Blomstrand, Chemie der Jetztzeit. 175.



L a n t h a n .

Das Lanthan findet mit dem Atomgewicht $La = 139$ (Mosander, Marignac, Cleve u. A.), welches diesem Elemente auf Grund des Dulong-Petit'schen Theorems ebenso zukommt, wie dem Cer und Didym die Atomgewichte 141·6 und 146·6, (Hillebrand) seine Stellung in der III. Gruppe, 8. Reihe, als Analogon von Scandium (III—4), Yttrium (III—6) und Ytterbium (III—10).

Was die vom Verfasser dieser Zeilen ausgesprochene Vermuthung (vgl. oben) anbelangt, dass die Ceritmetalle im System als:

III	IV	III—V
La	Ce	Di
139	141·6	146·6

ihren Platz finden, so glaube ich, dass dieselbe jetzt als bestätigt angesehen werden kann.

Können die übrigen seltenen Erdmetalle in das periodische System aufgenommen werden?

Von der Beantwortung dieser Frage hängt, wie es mir scheint, die weitere Giltigkeit des periodischen Gesetzes und Systems wesentlich ab. Die Herren Nilson und Pettersson¹ zweifeln nämlich daran, dass es möglich sei, die seltenen Erdmetalle im periodischen System von seiner gegenwärtigen Gestalt unterzubringen. Abgesehen von den weniger studirten Elementen, bemerken sie, „dass die Schwierigkeiten schon jetzt gross, ja unüberwindlich sind, wenn es gilt, eine Stelle für Erbium und Ytterbium mit ihren genau fixirten Atomgewichten $Er = 166$ und $Yb = 173$ zu finden...“

Dazu möchte ich bemerken, dass mir diese Ansicht der schwedischen Gelehrten nicht hinreichend begründet zu sein scheint. Denn, wenn wir gegenwärtig noch nicht mit Bestimmtheit wissen, „wohin alle die Grundstoffe, deren Zahl schon heute eine

¹ Nilson und Pettersson, Ber. Ber. XIII. 1459.

so unerwartete Höhe erreicht hat und ohne Zweifel noch grösser werden wird“, im System zu stehen kommen, so liegt es nicht an dem periodischen Gesetze; vielmehr möchte dieser Umstand in unserer unzureichenden Kenntniss der seltenen Erdmetalle seine Erklärung finden, da die meisten derselben noch nicht mit Rücksicht auf das periodische System studirt sind. Erst nachdem alle die zahlreichen seltenen Erden im Zustande absoluter Reinheit dargestellt sind, wenn wir bei allen die richtigen Atomgewichte erkannt haben, wenn wir ihre physikalischen Eigenschaften erforscht, besonders aber, wenn wir bei den meisten die Zusammensetzung der höheren Oxydationsstufen festgestellt haben — erst dann wird es hoffentlich gelingen, auch die übrigen seltenen Erdmetalle in das natürliche System der Elemente einzureihen.

In Bezug auf die folgenden, besser studirten zehn seltenen Erdmetalle ist es bereits gelungen, mit Bestimmtheit oder doch grosser Wahrscheinlichkeit die Stellen zu ermitteln, die ihnen im System zukommen. Das Beryllium,¹ dessen Oxyd BeO als eine zweiatomige seltene Erde anzusehen ist, steht in II—2. Das Scandium, $\text{Sc} = 44$ nach Nilson,² in III—4, das Yttrium, $\text{Y} = 89.6$ nach Cleve und Höglund³ in III—6. Dann folgen: das Lanthan, Cer und Didym (vgl. oben), das Ytterbium von Marignac,⁴ $\text{Yb} = 173$ nach Nilson,⁵ als III—10 und das Thorium, $\text{Th} = 234$ nach Cleve,⁶ als IV—12, als Endglied der Gruppe, die auch das Titan $= 48$ als IV—4 und Zirkonium $= 90$ als IV—6 einschliesst.

Es bleibt nur übrig, für die folgenden noch unzureichend studirten Elemente die Stellen im System zu finden: Das Terbium,⁷

¹ Vgl. Brauner, Berl. Ber. XIV. 53, wo man auch die übrige Literatur des Gegenstandes zusammengestellt findet.

² Nilson, Berl. Ber. XII. 550; XIII. 1439. — Cleve. Compt. rend. LXXXIX. 149.

³ Cleve und Höglund, Bihang till K. Sv. Akad. H. Bd. I. 3—52.

⁴ Marignac, C. r. LXXXVII. 578.

⁵ Nilson, Berl. Ber. XIII. 1430.

⁶ Cleve, Bihang etc. Bd. II. 3—26. Ich verdanke auch diese Separat-
abdrücke der besonderen Freundlichkeit des Herrn Professor Cleve.

⁷ Marignac, Ann. chim. phys. (5.) XIV. 247. — Delafontaine
ib. 238.

$\overset{\text{III}}{\text{Tb}} = 147\text{—}149$, das $\overset{\text{III}}{\text{Y}\alpha} = 156\cdot3$ und $\overset{\text{III}}{\text{Y}\beta} = 149\cdot4$ von Marignac,¹ das Erbium = 166 nach Cleve,² das Thullium = 170·7 (Maximum) von Cleve,³ das Holmium von Cleve,⁴ die Erde X von Soret,⁵ beide von unbekanntem Atomgewicht, das Samarium von Lecoq de Boisbaudran,⁶ das Philippium, Pp = 82—84 (Oxyd RO) oder 123—126 (Oxyd R_2O_3) oder 164—168 (Oxyd R_2O_4) von Delafontaine,⁷ das Decipium $\overset{\text{III}}{\text{Dp}} = 156\text{—}171$ desselben⁸ und das „Mosandrum“ von Lawr. Smith.⁹ Das letztere besteht nach Marignac¹⁰ und Delafontaine¹¹ aus einem Gemisch von Terbium mit anderen Erden. Aber auch einige der übrigen Erden könnten aus Gemischen bestehen, und es ist demnach unmöglich, die Frage nach der Stellung der meisten davon im System schon jetzt mit Bestimmtheit zu beantworten. Doch sei es dem Verfasser erlaubt, wenigstens einige Vermuthungen darüber auszusprechen, um weitere Versuche, die er aus naheliegenden Gründen unmöglich selbst ausführen kann, in dieser Richtung anzuregen.

Bei keiner einzigen der angeführten Erden ist es bis jetzt ernstlich versucht worden, die höhere Oxydationsstufe darzustellen und doch können die meisten seltenen Erdmetalle, mit Ausnahme von Scandium, Yttrium, Lanthan und Ytterbium (vielleicht auch das $\text{Y}\alpha$), welche in der dritten Gruppe stehen, nur nach der Zusammensetzung ihrer höheren Oxydationsstufen in das natürliche System eingereiht werden.

So könnte das Terbium mit seinem dunkel orange gelben höheren Oxyd, welches sich von dem niederen Tb_2O_3 bis jetzt

¹ Marignac Compt. rend. XC. 899; Archives des Sc. ph. nat. Mai 1880.

² Cleve, Compt. rend. XCI. 381.

³ Cleve, Compt. rend. XCI. 328.

⁴ Cleve, Compt. rend. XCI. 478.

⁵ Soret, Compt. rend. LXXXVI. 700, 1062.

⁶ Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. LXXXIX. 212.

⁷ Delafontaine, Compt. rend. LXXXVII. 559; Archives, Mars 1880.

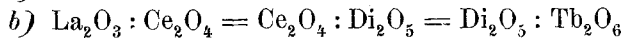
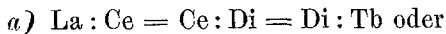
⁸ Delafontaine, Compt. rend. LXXXVII. 632; Archives, Mars 1880.

⁹ J. L. Smith, Compt. rend. LXXXVII. 145, 148, 831.

¹⁰ Marignac, Compt. rend. LXXXVII. 281.

¹¹ Delafontaine, Compt. rend. LXXXVII. 600.

nur durch einen Mehrgehalt von 0.59 Sauerstoff unterscheidet, in der VI. Gruppe, 8. Reihe stehen, wobei dem Superoxyd die Formel TbO_3 oder Tb_2O_6 zukommen würde. Sein spezifisches Gewicht würde dann etwa 5.3 und das Volumen circa 37 betragen. Auch dürfte es in Ammoniumnitrat weniger löslich sein, als das niedere Oxyd. Seine übrigen Eigenschaften liessen sich durch die Gleichungen:



ausdrücken.

Es wäre ebenfalls möglich, dass das Erbium in der V. Gruppe, 9. Reihe als Analogon des Didyms seinen Platz findet, und gleich dem letzteren ein höheres Oxyd Er_2O_5 bildet. Das $Y\alpha$ mit dem Oxyd R_2O_3 könnte als III—9, das Thullium und $Y\beta$ (Samarium) mit ihren höheren Oxyden als VI—9 oder VII—9, respective VII—8 gestellt werden, und selbst dann wird es noch im periodischen System leere Stellen geben, die von seltenen Erdmetallen eingenommen werden können (vgl. Tafel I am Schlusse der Abhandlung).

C. Erweiterung der Regelmässigkeit in den Verbindungsformen.

Auffassung der „Molecularverbindungen“.

Neben den für die Frankland-Kolbe'sche Valenzlehre charakteristischen Formen der höheren Sauerstoffverbindungen sind bekanntlich auch die für die „typische Valenzlehre“ bezeichnenden Verbindungsformen der Wasserstoffverbindungen periodische Functionen der Atomgewichte, mit dem Unterschiede, dass die Zahl der mit einem Atom des Elementes verbundenen Wasserstoffatome mit wachsender Gruppenzahl abnimmt. Von der vierten Gruppe mit gleichem Grenzwert für RO_2 und RH_4 gelangen wir zur fünften, sechsten und siebenten Gruppe mit den Formen RX_3 , RX_2 und RX_1 und endlich zu der achten Gruppe, deren einige Verbindungen, z. B.: Pd_2H , Rh_2H (?) (Th. Willm),¹ Cu_4O , Ag_4O und Ag_2Cl , nach der Form R_2X zusammen-

¹ Th. Willm. Berl. Ber. XIV. 629.

gesetzt sind, so dass die betreffenden Elemente darin so zu sagen als „halbwerthig“ erscheinen.

Ich werde versuchen, an einigen Beispielen zu zeigen, dass sich die Regelmässigkeit auch dieser Verbindungsformen auf die Gruppen I, II und III ausdehnen lässt, so dass in denselben neben den Formen:

$$R_2O \ R_2O_2 \ R_2O_3 \text{ oder, was dasselbe ist,}$$

$$RX_1 \ RX_2 \ RX_3$$

auch die Formen $RX_7 \ RX_6 \ RX_5$ auftreten.

Nach der Ansicht der Herren Nilson und Pettersson spricht auch der folgende Umstand gegen die Giltigkeit des periodischen Systems in seinem jetzigen Zustande: „Die Entdeckung des Boroxychlorids $BoOCl_3$ (Counceler) zeigt an, dass Bor auch fünfwerthig auftreten kann, aber unter die fünfwerthigen Elemente kann es keineswegs eingereiht werden.“

Gelingt es mit der jetzigen Stellung des Bors als III-2 auch die Fähigkeit, mit der Verbindungsform RX_3 aufzutreten, zu vereinigen, so würde man der Lösung einer anderen „Lebensfrage“ des periodischen Systems näher kommen.

Elemente der dritten Gruppe. Die Ansicht, dass das Bor mit den Formen RX_3 und RX_5 auftreten kann, hat zuerst Mendelejeff¹ ausgesprochen, und Counceler², der das Boroxychlorid $BOCl_3$ entdeckte, hat sich derselben angeschlossen. In der That gibt es mehrere Verbindungen der Elemente der dritten Gruppe, die sich von der Form RX_5 ableiten lassen.

Von den Verbindungen des Bors erwähne ich neben $BOCl_3$ das Borfluorkalium KBF_4 , die Verbindungen des Borchlorids und Borfluorids mit Ammoniak und anderen Stickstoffverbindungen, wobei ich in Bezug auf die Zusammenstellung einer Reihe von fünfwerthigen Verbindungen des Bors auf die citirte Abhandlung von Counceler verweisen muss.

Einige von diesen Verbindungen sind sogenannte „Molecularverbindungen“, aber gerade das Bor liefert uns ein ausgezeichnetes Beispiel davon, dass zwischen den „atomistischen“ und „molecu-

¹ Mendelejeff, Lieb. Ann. Suppl. VIII. 228.

² Counceler, Journ. f. pract. Chem. (2) XVIII. 371. — Berl. Ber. XI. 1108.

laren⁴ Verbindungen keine scharfe Grenze zu ziehen ist, was besonders von Mendelejeff hervorgehoben wurde. Denn bei näherer Betrachtung des Gegenstandes gelangt man zu der Überzeugung, dass die Atome in den beiden erwähnten Arten von Verbindungen doch nur durch eine und dieselbe Kraft, die wir als Affinität bezeichnen, zusammengehalten werden.

Aus der Fähigkeit des Bors, Verbindungen von höherer Form als RX_3 zu bilden, lassen sich auch die von Étard¹ entdeckten „Überborsäure-Verbindungen“, z. B.: $BaH_4B_2O_7 + H_2O$, oder $BaO \cdot B_2O_4 \cdot 2H_2O + aq.$ erklären, ohne dass es deshalb nöthig wäre, das Bor an die Spitze der Phosphor-Vanadingruppe zu stellen.

Das Aluminium (III-3), bildet einige Verbindungen von der Form RX_5 , z. B.: $AlCl_3 \cdot NH_3$, $KAlCl_4$, $KAlBr_4$, $KAlI_4$ und wahrscheinlich noch andere. Auch die Polymerisation des $AlCl_3$ im Damp fzustande zu Al_2Cl_6 lässt sich, worauf ich weiter unten nochmals zurückkommen werde, auf die Form RX_5 zurückführen.

Elemente der zweiten Gruppe. Dass die Elemente der zweiten Gruppe Verbindungen nach einer höheren Form als RX_2 bilden, geht aus der Zusammensetzung ihrer Superoxyde hervor, z. B. des BaO_2 , das nach RX_4 zusammengesetzt ist. Als Verbindungen nach RX_6 können aufgefasst werden, z. B. Salze, wie: K_2MgBr_4 , $(NH_3)_2ZnCl_2$, $(NH_3)_2CdCl_2$, K_2ZnCl_4 , Na_2ZnCl_4 , $(NH_4)_2ZnCl_4$, K_2BeF_4 , $K_2Cd(CN)_4$ und andere. Einige solche Doppelsalze sind nur nach der Form RX_4 zusammengesetzt, z. B. das $NaMgF_3$, $KBeF_3$ u. s. w.

Elemente der ersten Gruppe. Es muss auffallend erscheinen, dass beim Übergang von Chlor (VII. Gruppe) zum Kalium (I. Gruppe) die Verbindungsform von RX_7 rasch auf RX_1 herabsinkt, während man eher einen allmäligen Übergang erwarten würde. Doch ist auch Letzteres der Fall, da bei den Verbindungen der ersten Gruppe höhere Formen als RX auftreten.

Schon Geuther² hat die Zusammensetzung der Polysulfide der Alkalimetalle von den Formen RX , RX_3 und RX_5 abgeleitet,

¹ Étard, Compt. rend. XCI. 931.

² Geuther, Jenaische Zeitschr. (2) VI. Suppl. I. 119.

denen sich noch Sulfide von den Formen RX_2 und RX_4 hinzufügen lassen. Die Superoxyde der Metalle dieser Gruppe entsprechen den Formen RX_2 und RX_4 , das Au_2O_3 der Form RX_3 . Das Kaliumtrijodid von Johnson¹ und das Goldchlorid sind nach RX_3 zusammengesetzt, Doppelsalze des letzteren wie $KAuCl_4$, $HAuBr_4$, $KAu(CN)_4$ etc. nach RX_5 .

Auffassung der Hydrate. Etwas complicirter wird die Ableitung einiger sauerstoffhaltigen Verbindungen der I., II. und III. Gruppe von den Formen RX_7 , RX_6 und RX_5 . Wir nehmen an, dass sich Wasser oder andere Oxyde „atomistisch“ weiter verbinden können, wenn sich dabei die Werthigkeit des Sauerstoffes von 2 auf 4 erhöht. Unter dieser Annahme lässt sich das Natronhydrat $NaOH + 3H_2O$ von der Form NaX_7 (Mendelejeff), die Spinelle: MgO_4Al_2 , ZnO_4Al_2 , BeO_4Al_2 , CaO_4Fe_2 , ZnO_4Cr_2 , oder allgemein RO_4X_6 von der Verbindungsform RX_6 (Mendelejeff) ableiten. Auf die Form RX_5 lässt sich der prismatische Borax (Mendelejeff) und das Aluminiumhydrat $AlO_4H_5 = Al_2O_3 + 5H_2O$ zurückführen. Es ist wahrscheinlich, dass es gelingt, eine Anzahl „Molecularverbindungen“ der Elemente der angeführten drei Gruppen in ähnlicher Weise aufzufassen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch eine Regelmässigkeit erwähnen, welche nach Mendelejeff zwischen den Hydraten der höheren Sauerstoffverbindungen der Elemente der IV., V., VI. und VII. Gruppe und den Verbindungen derselben Elemente mit Wasserstoff zum Vorschein kommt. Die Hydrate unterscheiden sich nämlich von den typischen Wasserstoffverbindungen durch einen Mehrgehalt von vier Atomen Sauerstoff. Dieselbe Regelmässigkeit lässt sich nun auch bei den soeben angeführten Verbindungsformen der ersten drei Gruppen verfolgen.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
RX_7	RX_6	RX_5	RH_4	RH_3	RH_2	RH	(R_2H)
RX_7O_4	RX_6O_4	RX_5O_4	RH_4O_4	RH_3O_4	RH_2O_4	RHO_4	(RO_4)

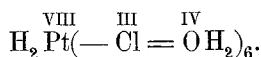
Obwohl die innere Constitution der sauerstoffhaltigen Verbindungen der I., II. und III. Gruppe von denen der übrigen Gruppen verschieden angenommen wird, so ist doch die äussere

¹ Johnson, Chem. News. XXXIV. 222; Chem. Soc. Journ. 1877. 249.)
1878. 183.

Regelmässigkeit, was die Abnahme der Zahl der X oder H anbelangt, sehr gross. (S. Anhang C. Seite 60.)

Elemente der achten Gruppe. Was die Verbindungen der achten Gruppe angeht, so gibt es nur wenige „atomistische“, die die Grenzform RX_8 erreichen, nämlich die Oxyde OsO_4 und RuO_4 , welche, gleich dem Didympentoxyd nur äusserst schwache salzbildende Oxyde zu sein scheinen. Der Grenzwert der übrigen Elemente jener Gruppe wird durch niedrigere Formen als RX_8 ausgedrückt. Doch begegnen wir der Form RX_8 bei den letzteren Elementen wieder, wenn wir einige von ihren „Molecularverbindungen“ betrachten. So lässt sich von dieser Form das Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 und eine Reihe demselben analoger Salze, wie $K_2Pt(SCN)_6$ u. s. w. ableiten; andere entsprechen nur der Form RX_6 . Aber auch das Krystallisationswasser vieler Verbindungen der VIII. Gruppe lässt sich bei Annahme der Form RX_8 auffassen, wenn wir in dem Krystallisationswasser nach H. L. Buff, Naquet, Friedel, Wurtz und Anderen, den Sauerstoff als vierwerthig annehmen, gerade so wie man in den Verbindungen einiger Salze mit Ammoniak (Krystallisations-Ammoniak nach Mendelejeff) den Stickstoff im Ammoniak als fünfwerthig betrachtet.

So wird die Chloroplatinsäure:



Um consequent zu verfahren, müssen wir diese Auffassungsweise auch auf die analogen „molecularen“ Verbindungen von Silicium, Titan, Zirkonium und Zinn übertragen, und Verbindungen wie $R\overset{II}{Si}F_6 + 6H_2O$ ($R = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Cu$) ebenfalls von der Form RX_8 ($R = Si, Ti$ etc.) ableiten. Dabei wird aber der Grenzwert der Elemente der vierten Gruppe um vier überstiegen und Ähnliches ist bei Elementen der fünften Gruppe der Fall, wenn wir Verbindungen wie K_2TaF_7 , von der Form RX_9 ableiten. Auch die Verbindungen der Elemente der sechsten Gruppe: die Überschwefelsäure von Berthelot¹ und das Uran-superoxyd von Fairley,² lassen sich „atomistisch“ nur auf die

¹ Berthelot, Compt. rend. LXXXVI. 20.

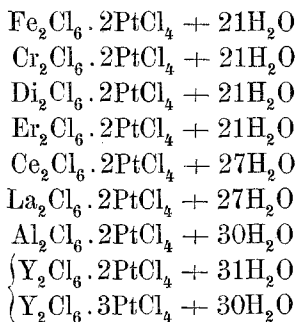
² Fairley, Chem. Soc. Journ. (2) XXXI. 1—24 und 125—143.

Formen RX_7 und RX_8 reduciren, die ebenfalls höher sind als die „Grenzform“ RX_6 der sechsten Gruppe. Die dadurch veranlasste Frage: durch welche Grenze die Zahl der Verwandtschaftseinheiten der Elemente in ihren „Molecularverbindungen“ bei obiger Auffassung bestimmt werde, lässt sich allerdings noch nicht mit Bestimmtheit beantworten.

D. Constitution der Hexachloride.

Eine sehr oft discutirte Frage ist diejenige nach der Valenz der Elemente in den sogenannten Sesquichloriden R_2Cl_6 (auch Hexachloride, Trichloride genannt), doch wurde dieselbe noch nicht hinreichend befriedigend beantwortet. Ich meine, dass dies durch den Umstand erklärt wird, dass dabei das periodische Gesetz nicht gleichzeitig berücksichtigt wurde. Denn gerade bei der Behandlung solcher wichtiger Fragen bietet uns das letztere Gesetz in seiner Einfachheit und Regelmässigkeit eine Anzahl fester Anhaltspunkte. Es ist heutzutage beinahe unmöglich, Betrachtungen über die Valenz der Elemente mit Erfolg anzustellen, ohne von dem periodischen Gesetze auszugehen.

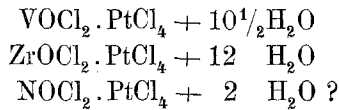
Die Verdienste, welche sich Herr Nilson¹ durch seine ausführlichen und mühevollen Untersuchungen über die Doppelsalze der seltenen Erdmetalle erworben hat, nehmen in der Geschichte der Chemie der letzteren einen zu hohen Platz ein, als dass es nöthig wäre, dies besonders hervorzuheben. Als Beispiel führe ich nur eine solche Reihe von Doppelsalzen an:



¹ Nilson, Berl. Ber. VIII. 655; IX. 1056, 1142, 1722; XI. 879. — J. pr. Chem. XV. 177, 260; XVI. 241, 345.

Aus dieser und mehreren ähnlichen Reihen geht hervor, dass die von Mendelejeff zuerst vorgeschlagenen Atomgewichte richtig sind. Doch ist dadurch die Frage nach der Valenz, respective dem Grenzwert der Metalle in den erwähnten Chloriden keineswegs vollständig erledigt worden, da nicht alle diese Chloride Grenzverbindungen sind, sondern die Zusammensetzung einiger davon auf eine geringere Werthigkeit hindeutet. Da aber eine natürliche Gruppe Elemente von gleichem Grenzwert umfasst, so ist es wohl nicht zulässig, anzunehmen, dass alle die angeführten Elemente zu ein und derselben Gruppe gehören.

Im Anhang (B) habe ich ein Doppelsalz des Vanadiums beschrieben, welches sich dem von Herrn Nilson (l. c.) entdeckten Zirkoniumsalz anschliesst. Zu derselben Classe gehört vielleicht auch die wenig bekannte Verbindung des Nitrosylchlorids von Rogers und Boyé.¹



Wollte man aus der Zusammensetzung des angeführten Vanadiumsalzes auf die Valenz des Vanadiums schliessen, ohne die übrigen Verbindungen dieses Elementes, sowie seine Stellung im periodischen System zu berücksichtigen, so würde der Schluss nahe liegen, dass es wegen seiner Analogie mit dem Zirkonium vierwerthigen Elementen zuzuzählen sei. Auch erscheint es im höchsten Chlorid VCl_4 als vierwerthig und die Verbindungen VOCl_3 und VOF_3 (in Doppelsalzen) lassen sich im Sinne der „typischen Lehre“ von der Form RX_3 ableiten. Das Pentoxyd kann aber, besonders da es als Superoxyd reagirt, kein Mass der Valenz abgeben!

Und doch, wie irrtümlich wäre eine solche einseitige Auffassungsweise. Denn Niemand wird wohl leugnen, dass seit Roscoe's Untersuchungen das Vanadium den Elementen der Phosphorgruppe (Grenzwert = 5) zuzuzählen ist.

Durch das angeführte Beispiel, dem man noch viele andere hinzufügen könnte, glaube ich nachgewiesen zu haben, dass aus

¹ Rogers und Boyé. Phil. Mag. XVII. 397.

der Zusammensetzung der Doppelsalze allein keine unbedingten Schlüsse auf die Valenz, respective den Grenzwert der Elemente, gezogen werden können.

Herr Nilson betrachtet die angeführten Elemente in ihren Chloriden R_2Cl_6 „als entschieden vier- oder vielmehr ganz wie beim Aluminium, mit zwei combinirten Atomen, sechswerthig“. Eine solche Betrachtungsweise ist eigentlich aus dem Vergleich der Chloride R_2Cl_6 mit Perchloräthan hervorgegangen, doch scheint mir dieser Vergleich nur auf der Ähnlichkeit der äusseren Form zu beruhen; denn der Kohlenstoff nimmt unter den Elementen, wie Mendelejeff ausführlich dargelegt hat, eine ziemlich isolirte Stellung ein und scheint auch das einzige Element zu sein, bei dem sich unsere Valenzlehre mit voller Consequenz durchführen lässt, ohne dass es nöthig wäre, auf seine Verbindungen die obige Auffassung der „Molecularverbindungen“ auszudehnen. Wegen dieser grundverschiedenen Natur des Kohlenstoffes und der Metalle können aber die Chloride R_2Cl_6 mit Perchloräthan allein kaum verglichen werden.

Um die Chloride R_2Cl_6 aufzufassen, können wir zweckmässiger die Metalle in denselben mit so vielen Verwandtschaftseinheiten wirkend annehmen, als ihrem Grenzwert entspricht, der sich aus der Stellung im periodischen System ergibt. Nach dieser Ansicht würden sich die Elemente durch folgende Anzahl von Verwandtschaftseinheiten gegenseitig binden: Durch eine in C_2Cl_6 , Si_2Cl_6 , Ti_2Cl_6 , Ce_2Cl_6 , durch zwei in V_2Cl_6 , Di_2Cl_6 , Nb_2Cl_6 etc., durch drei in Cr_2Cl_6 , Mo_2Cl_6 , Fe_2Cl_6 , durch fünf in Os_2Cl_6 , Ru_2Cl_6 . Doch scheint mir die weiter unten dargelegte Auffassungsweise einfacher zu sein.

Von den Chloriden der dritten Gruppe besitzt das Borchlorid die Molecularformel BCl_3 , wie aus der von Wöhler und Deville¹ bei höherer Temperatur ermittelten Dampfdichte folgt. Das Indium, welches Herr Nilson als vierwerthig betrachtet, da die Chloride der Metalle, „über deren Dreiwertigkeit die Chemiker vollkommen einverstanden sind“, keine Chloroplatinate (siehe oben) liefern, ist aber, wie aus der von V. und C. Meyer² bestimmten Dampfdichte folgt, als entschieden dreiwertig anzusehen und

¹ Wöhler und Deville, Ann. chim. phys. (3) LII. 63.

² V. und C. Meyer, Berl. Ber. XII. 609.

da dasselbe ein Chloroplatinat $2\text{InCl}_3 \cdot 5\text{PtCl}_4 + 36\text{H}_2\text{O}$ bildet, so ist damit der letzte Grund gefallen, die Metalle in den Hexachloriden als durchwegs vierwerthig anzunehmen.

Einige Schwierigkeiten scheint die Auffassung des Aluminiumchlorids zu bieten. Aus seiner Dampfdichte nach Deville und Troost¹ folgt die Molecularformel Al_2Cl_6 . Doch kennen wir in dem Aluminium-Methyl und Äthyl von Buckton und Odling² flüchtige Verbindungen, aus denen unzweifelhaft folgt, dass das Aluminium auch dreiverthig ist, da das erstere, wie sich mit Hilfe der Naumann'sehen Dissociationsformel³ berechnen lässt:

bei 160° aus **32**, respective **42** Molekülen $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ und **84**, respective **79** Molekülen $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$,

bei 220° aus **158** Molekülen $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ und **26** Molekülen $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ besteht,

das letztere:

bei 234° aus **152** Molekülen $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und **24** Molekülen $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$.

Oberhalb 250° werden wahrscheinlich beide Verbindungen als einfache Moleküle AlR_3 existiren.

Die Dampfdichte des Aluminiumchlorids lässt sich aber nach V. Meyer⁴ bei höherer Temperatur als 697° bisher nicht ermitteln. Doch lässt sich aus der Analogie mit den angeführten organometallischen Verbindungen, sowie mit den Chloriden von Bor und Indium, die zu derselben natürlichen Gruppe gehören, mit Wahrscheinlichkeit schliessen, dass das Aluminiumchlorid die Molecularformel AlCl_3 besitzen würde, wenn es möglich wäre, dasselbe ohne vorherige Zersetzung (z. B. in einer Atmosphäre von Salzsäure oder Chlorgas) in Dampf zu verwandeln.

Auch das Zinnchlorür besitzt nach V. und C. Meyer (l. c.) bei 619° die Molecularformel Sn_2Cl_4 , während hoch über seinem Siedepunkte, der nach Carnelley und Williams⁵ zwischen 617 — 628° liegt, von Rieth⁶ die Molecularformel SnCl_2 gefunden

¹ Deville und Troost. Ann. chim. phys. (3) LVIII. 257.

² Buckton und Odling. Proc. Roy. Soc. XIV. 19.

³ Al. Naumann. Lieb. Ann. Suppl. V. 360.

⁴ V. und C. Meyer. Berl. Ber. XII. 1197.

⁵ Carnelley und Williams. Chem. Soc. Journ. 1879. 563.

⁶ Rieth. Berl. Ber. III. 667.

wurde. In Folge einer diesfälligen Bemerkung von Carnelley¹ haben später V. Meyer und Züblin² die Bestimmung der Dampfdichte bei 880° und 970° vorgenommen und daraus ebenfalls die Molecularformel SnCl_2 abgeleitet.

Ähnliches Verhalten zeigt nach V. Meyer³ auch das Eisenchlorür, dessen Dampf bei niederer Temperatur aus Molekülen Fe_2Cl_4 , bei höherer aber schon zum grössten Theil aus FeCl_2 besteht. Ähnlich verhalten sich noch andere Körper.⁴

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei niederen Temperaturen polymere Modificationen von Chloriden im Dampfzustande bestehen können, die erst bei höheren Temperaturen in einzelne ein Atom Metall enthaltende Moleküle zerfallen.

Dieser Umstand wirft einiges Licht auf die Constitution des Chloraluminiums Al_2Cl_6 . Wir haben keinen Grund, das Aluminium darin als vierwerthig anzunehmen, da es keine nach AlX_4 zusammengesetzten Verbindungen bildet. Dagegen können wir das Al_2Cl_6 gleich einigen Verbindungen der Elemente der dritten Gruppe (siehe oben) auf die Form RX_3 beziehen und seine Constitution durch $\text{Cl}_3 \equiv \text{Al} = \text{Al} \equiv \text{Cl}_3$ ausdrücken, da wir auch im Sn_2Cl_4 ein Chlorid kennen, in welchem zwei Atome des Metalls durch je zwei Valenzen gegenseitig gebunden sind.

Es wäre demnach das Aluminium in seinen flüchtigen Verbindungen [Al_2Cl_6 , Al_2Br_6 , $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$] bei niederer Temperatur fünfwerthig, bei höherer nur dreierwerthig [in $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$], gerade wie das Zinn und das Eisen in Sn_2Cl_4 und Fe_2Cl_4 vierwerthig (oder das Eisen sechswerthig), in SnCl_2 und FeCl_2 nur zweierwerthig sind oder der Stickstoff, in N_2O_4 fünfwerthig, in NO_2 nur vierwerthig.

Die Existenz von polymeren Modificationen der angeführten Verbindungen im Dampfzustande lässt vermuthen, dass auch das Fe_2Cl_6 und Cu_2Cl_2 aus einfachen Molekülen: FeCl_3

¹ Carnelley, Berl. Ber. XII. 1836.

² V. Meyer und Züblin, Berl. Ber. XIII. 811.

³ V. Meyer, Berl. Ber. XIV. 1455.

⁴ z. B. das Borbromid, wie aus den vor längerer Zeit von Herrn Rayman und dem Verfasser gemeinschaftlich ausgeführten Versuchen hervorgeht.

und CuCl bestehen würden, wenn es möglich wäre, dieselben bei noch höheren Temperaturen ohne Zersetzung im Dampfzustande zu erhalten.

Wenn wir die Valenz aus Molecularformeln ableiten, die zwei Atomen des betreffenden Elementes im Molekül entsprechen (wie Al_2Cl_6 , Fe_2Cl_6 , Cu_2Cl_2), so laufen wir Gefahr, zu hohe Werthe dafür zu finden, und ausserdem wären wir genöthigt, die Valenz eines Elementes in ein und derselben Verbindung als eine mit der Temperatur variirende Grösse zu betrachten, auch wenn die Verbindung keine Dissociation in ihre Elemente erleidet. Ferner ist es bisher unmöglich, unbestreitbare Gründe dafür anzugeben, durch welche Anzahl von Verwandtschaftseinheiten die zwei Atome des Elementes in solchen Verbindungen zusammenhängen. Es lässt sich bisher nicht sagen, ob je das Studium der thermischen oder der optischen Eigenschaften zur Beantwortung dieser Frage führen wird.

Um alle Widersprüche zu vermeiden, die sich aus dem Gesagten ergeben, gehen wir am besten bei solchen Verbindungen von dem hypothetischen kleinsten Moleculargewicht aus, d. h. von einer Molecularformel, die nur einem Atom des betreffenden Elementes im Molekül entspricht. Eine solche Betrachtungsweise ist dann dieselbe, als ob wir von dem Gesetze der multiplen Proportionen ausgehen würden.

Das letztere Gesetz gibt ohnehin das einzige Mittel, die Valenz, respective den Grenzwert der Elemente in ihren nichtflüchtigen Verbindungen zu ermitteln, wenn wir nicht alle anorganischen Verbindungen, die sich in Dampfform nicht verwandeln lassen, von unseren Betrachtungen über die Valenz ausschliessen wollen. Und doch ist die Anzahl der nichtflüchtigen Verbindungen unvergleichlich grösser, als die der unzersetzt flüchtigen, und unter den ersteren gibt es sogar viele, welche für die betreffenden Elemente höchst charakteristisch sind. Ja bei den Elementen Li, Be, Na, K, Ca, Sc, Co, Ni, Rb, Sr, Y, Ru, Rh, Pd, Ag, Cs, Ba, La, Ce, Di, Jr, Pt, Au, Th und den übrigen seltenen Erdmetallen, kennen wir bisher keine einzige Verbindung von bekanntem Moleculargewicht im Dampfzustande.

Was nun die Valenz der Elemente in den Hexachloriden R_2Cl_6 (oder R Cl_{3n}) anbelangt, so gebrauchen wir, dem obigen

Grundsätze entsprechend, als Ausdruck für ihre Molecularformeln¹ die Formeln RCl_3 und betrachten die Metalle in denselben als dreiwertig, gerade so, wie wir die Zusammensetzung der Chloride der zweiwertigen Elemente durch die Formeln $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $FeCl_2$, $HgCl_2$ etc. oder die der einwertigen durch KCl , $CuCl$, $HgCl$, $TlCl$ etc. ausdrücken.

Es ist selbstverständlich, dass wir die aus der Dampfdichte der unzersetzt flüchtigen Verbindungen mit einem Atom des einen Elementes im Molekül sich ergebenden Molecularformeln nach wie vor in erster Linie als unschätzbare Mittel zur Bestimmung der Valenz betrachten, obwohl sie nicht immer den Grenzwert zu beurtheilen gestatten.

Es scheint mir, dass nach dieser kleinen, nur auf Formeln der Verbindungen wie Cu_2Cl_2 , Fe_2Cl_6 , Al_2Cl_6 bezüglichen Abänderung der bisherigen Auffassungsweise, unsere, auf unorganische Verbindungen angewandte Valenzlehre viel von ihrem hypothetischen Charakter verliert, da sie nur zu einem consequenten Ausdruck der Thatfachen wird, die wir unter dem Gesetz der multiplen Proportionen begreifen.

E. Zusammenfallen der entgegengesetzten Ansichten über die Valenz.

Wir gelangen nun zu einer Frage, welche eine befriedigende Beantwortung noch nicht gefunden hat, obwohl sie sehr oft discutirt wurde:

Welche von den beiden Ansichten ist die richtigere?

- a) Die Valenz ist constant, und demnach gibt es einige ungesättigte Verbindungen.
- b) Die Valenz ist veränderlich und demnach alle Verbindungen gesättigt.

Stellen wir uns auf den Standpunkt der Frankland-Kolbe'schen Lehre, und betrachten die Valenz als Ausdruck des

¹ Auf das Kohlenstoffhexachlorid C_2Cl_6 (und etwa auch das des Siliciums) ist diese Regel nicht anwendbar, ebenso wenig wie das Gesetz der multiplen Proportionen allein bei der Ermittlung der Valenz, da wir bei den Kohlenstoffverbindungen viel bestimmtere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der gegenseitigen Bindung der Atome besitzen, als bei den übrigen Elementen.

Gesetzes der multiplen Proportionen, so sehen wir, dass diese beiden einander so schroff entgegengesetzten Ansichten eigentlich zusammenfallen, da sie nur verschiedene Ausdrücke einer und derselben Idee sind:

„Die Elemente besitzen eine bestimmte höchste Sättigungscapacität (Grenzwert), die aber nicht in allen ihren Verbindungen erreicht wird.“ Oder:

„Der Grenzwert ist constant, die Valenz aber veränderlich.“

Dabei wird der Grenzwert durch das Verhältniss des Atomgewichts zum kleinsten Äquivalent, die Valenz aber durch das Verhältniss des Atomgewichts zu irgend einem der Äquivalente desselben Elementes ausgedrückt. Als „Äquivalent“ wird hier diejenige Menge des „Atoms“ oder des „Atomgewichts“ bezeichnet, welche sich mit einem $X=H, Cl, OH, NO_3, \frac{1}{2}O, \frac{1}{2}SO_4$ etc. verbindet, oder dasselbe vertritt, und selbstverständlich besitzt ein Element mehrere Äquivalente. Auch ist es vielleicht zweckmässig, um die Begriffe „Valenz“ und „Grenzwert“ klar zu behalten, die „molecularen“ Verbindungen (siehe oben) nur auf bestimmte Verbindungsformen zu beziehen, ohne dabei den Ausdruck „Valenz“ zu gebrauchen.

Der Verfasser hofft, dass es durch gemeinschaftliche Arbeit der Chemiker gelingen wird, etwa noch vorhandene Widersprüche der Valenzlehre mit der Zeit zu beseitigen.

S C H L U S S.

Gegenwärtige Gestalt des periodischen Systems.

Auf der Tafel I (im Text) gebe ich das Bild des periodischen Systems, wie es sich bei Berücksichtigung der seltenen Erdmetalle herausstellt. Diese Tafel unterscheidet sich von den bisher gegebenen dadurch, dass sie alle bis jetzt bekannten Elemente umfasst. Den weniger untersuchten seltenen Erdmetallen wurden provisorisch Stellen angewiesen, um zu zeigen, dass es wenigstens möglich ist, dieselben dem periodischen System einzuverleiben.

Tafel I. Das periodische System der Elemente.

Gruppen	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Reihen	RX ₇ R ₂ O	RX ₆ R ₂ O ₂	RX ₅ R ₂ O ₃	RH ₄ R ₂ O ₄	RH ₃ R ₂ O ₅	RH ₂ R ₂ O ₆	RH R ₂ O ₇	(R ₂ H) } (R ₂ O ₈) } Verbindungs- formen
1	IH							
2	Li7	Be9	B11	C12	N14	O16	F19	← Typische Elemente
3	23Na _a	24Mg	27Al	28Si	31P	32S	35-5Cl	
4	K39	Ca40	Sc44	Ti48	V51	Cr52	Mn55	Fe56, Co59, Ni59 Cu63
5	(63C _{II})	65Zn	69Ga	72?	75As	78Se	80Br	Ru104, Rh104, Pd106, Ag108
6	Rb85	Si87	Y89	Zr90	Nb94	Mo96	? 100	
7	(108Ag)	112Cd	114In	118Sn	120Sb	126Te	127I	
8	Cs133	Ba137	La139	Ce141-6	Di146-6	Tb148-8?	Sm150?	? 152, ? 153, ? 154, ? 156
9	156?	158?	? 159Y _a ?	162?	166Er?	167Ho?	169Tm?	
10	? 170	? 172	Yb173	? 177	Ta182	W184	? 190	Os193, Ir193, Pt195, Au197
11	(197Au)	200Hg	204Tl	207Pb	210Bi	214Ng?	219?	
12	? 221	? 225	? 230	Th234	? 237	U240	? 244	? 246, ? 248, ? 250, ? 252

Tafel II. Spezifische Volumina höherer Oxide
nach dem periodischen System geordnet.

Gruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Reihe	$\frac{1}{2}R_2O$	$\frac{1}{2}R_2O_2$	$\frac{1}{2}R_2O_3$	$\frac{1}{2}R_2O_4$	$\frac{1}{2}R_2O_5$	$\frac{1}{2}R_2O_6$	$\frac{1}{2}R_2O_7$
1	H 9-8						
2	7 Li 7	8 Be 8	19 B	46 P ₀	N	O	F
3	11 Na 11 17 K	12 Mg 12 18 Ca	Al 13 18 Se	Si 23 20 Ti	P 30 26 V	S 41 37 Cr	Cl Mn
4							
5	Cu 12	Zn 14	Ga(17)	— (23)	As 31	Se —	Br
6	(21) Rb	22 Sr	23 Y	25 Zr	30 Nb	33 Mo	—
7	Ag 14	Cd 16	In 19	Sn 22	Sb 42	Te —	J
8	(25) Cs	28 Ba	25 La	26 Ce	35 Di	(37) Tb?	—
9	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	22 Yb	(27) —	31 Ta	36 W	—
11	Au(18)	Hg 19	Tl(23)	Pb 27	Bi 42	? Ng ¹ —	—
12	—	—	—	27 Th	—	56 U	—

¹ Diese Stelle könnte möglicherweise dem Norwegium Ng₂₁₄ zukommen, wenn es neben dem niederen Oxid Ng₂O₃ ein höheres Oxid von der Formel NgO₃ bildet.

Tafel III. Volum eines Atoms Sauerstoff in den höheren Oxyden.

Gruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Reihe	R ₂ O	R ₂ O ₂	R ₂ O ₃	R ₂ O ₄	R ₂ O ₅	R ₂ O ₆	R ₂ O ₇
1	H-40·6 ¹						
2	-9·8Li	+2·7Be	+8B	+21·2C	N	O	F
3	Na-25·2	Mg-1·8	Al+1·4	Si+5·7	P+6·6	S+8·3	Cl
4	-55·4K	-7·2Ca	(-0·7)Sc	(+3)Ti	+6·6Nb	+9·3Cr	Mn
5	Cu+10·4	Zn+5·1	Ga(+2·9)	-(-+5)	As+7·0	Se-	Br
6	(-70)Rb	-12·9Sr	(-0·7)Y	+0·8 Zr	+6·6V	+7·2Mo	-
7	Ag+7·6	Cd+5·5	In+2·5	Sn+3·2	Sb+9·5	Te-	J
8	(-84)Cs	-8·5Ba	+1·7La	+2·2Ce	+5·0Di	-	-
9	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	+4·8Ta	+9·1W	-
11	Au(+5)	Hg+4·7	Tl(+4)	Pb+3·7	Bi+8·4	-	-
12	-	-	-	-1·8Th	-	+14·3U	-

¹ Wenn die Dichte des flüssigen Wasserstoffs nach Caillaud und Hautefeuille (Compt. rend. XCII. 1086) 0·0255 bei 0° beträgt.

Die meisten in der Tafel angeführten Atomgewichte sind nur abgerundet, aber einige weichen von den bisher angenommen etwas ab. So wurde für das Tellur von den von Wills¹ gefundenen Zahlen 126·07—129·34 übereinstimmend mit Professor Lothar Meyer² die niedrigste als die richtigere angenommen. Für das Iridium und Platin wurden die, den neuesten exacten Bestimmungen von Seubert³ entnommenen Zahlen 193 und 195 an Stelle der höheren, bisher angenommenen, substituirt. Für das Osmium wurde das Atomgewicht 193 angenommen, welches sich aus der von Deville und Debray⁴ ausgeführten Dampfdichtebestimmung des Osmiumsäureanhydrids berechnet. Wir sind berechtigt, bis auf Weiteres diese Zahl als die richtige zu benutzen, denn die Bestimmung wurde mit einem Material ausgeführt, welches zuverlässig rein war, und auch schliesst die benutzte Methode keine erheblicheren Fehlerquellen ein. Dasselbe kann man aber von den übrigen Atomgewichtsbestimmungen des Osmiums nicht behaupten.

Die Tafeln II und III enthalten die specifischen Volumina der höheren Oxyde, und das Volum des in den Oxyden enthaltenen Sauerstoffs.

Bedeutung des periodischen Systems.

In den obigen Zeilen versuchte ich die heutige Kenntniss der seltenen Erdmetalle mit dem periodischen Gesetze in Einklang zu bringen. Auch in Betreff der übrigen, besonders von den Herren Nilson und Pettersson hervorgehobenen Thatsachen, welche nach der Ansicht dieser Forscher dem periodischen System von seiner heutigen Gestalt ohne wesentliche Modification desselben nicht einverleibt werden können, habe ich zu zeigen versucht, dass dies bei näherer Betrachtung jener Thatsachen recht gut möglich ist.

Ferner versuchte ich zu zeigen, dass sich, ausgehend von dem periodischen Gesetz, eine Anzahl Fragen über die Valenz der Elemente in viel einfacherer und consequenterer Weise lösen lässt, als auf dem Wege blosser Speculation.

¹ Wills, Chem. Loc. Journ. 1879. II. 704.

² Lothar Meyer, Mod. Theorien. IV. 179.

³ Seubert, Berl. Ber. IX. 1767 und XIV. 865; Lieb. Ann. CCVII. 1.

⁴ Deville und Debray, Ann. chim. phys. (3) LVI. 476.

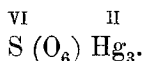
Es wird wohl den Chemikern schon jetzt möglich sein, das periodische Gesetz als Richtschnur bei ihren experimentellen Untersuchungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie zu gebrauchen. Durch das Studium eines Elementes und seiner Verbindungen gelangen wir auf dem Wege der Induction zur Ermittlung der Stellung des Elementes im System und seiner Beziehung zu den übrigen Elementen. Dann lässt sich aber auf das Element das periodische Gesetz selbst anwenden, und wir sind im Stande, auf dem Wege der Deduction mit Wahrscheinlichkeit die Existenz einiger neuer Verbindungen vorauszusetzen. Es wird uns mit der Zeit mehr und mehr möglich sein, viele fruchtlose Versuche zu vermeiden, wenn wir, auf Grundlage des periodischen Systems bei unseren Untersuchungen auf die Darstellung einer bestimmteren Verbindung ausgehen. Gegenwärtig ist in der obigen Richtung nur ein bescheidener Anfang gethan, aber bei näherer Betrachtung, besonders der seltenen Elemente zeigen sich unserem geistigen Auge ganze Reihen bisher noch unentdeckter Verbindungen.

Es sollten sich wenigstens einige Chemiker dazu entschliessen, die weitere Anwendbarkeit des periodischen Gesetzes bei den experimentellen Arbeiten zu versuchen. Doch wird es in erster Linie durch das Studium der Chemie der seltenen Elemente, denen bei Vorlesungen auf unseren Hochschulen meistens nur geringe Beachtung geschenkt wird, möglich sein, das angestrebte Ziel zu erreichen. Erst dann wird es gelingen, auch bei jenen Chemikern ein Interesse für das Gesetz der Periodicität zu erregen, welche dasselbe bisher unbeachtet zu lassen pflegten, erst dann wird es gelingen, die Bedeutung und Grösse der Aufgabe zu ermessen, die dem periodischen Gesetze in der Chemie der Zukunft unzweifelhaft zukommen wird.

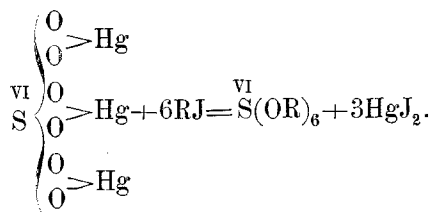
Zum Schlusse sage ich Herrn Professor Roscoe, in dessen Laboratorium die obige Untersuchung beendet wurde, für das mir in vielen Fällen bewiesene freundliche Entgegenkommen und die zahlreichen Beweise seines Wohlwollens, meinen aufrichtigsten Dank.

A N H A N G.

A. Versuch zum Nachweis der Hexavalenz des Schwefels. Man könnte das „Turpethum minerale“, $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$ als ein Orthosulfat auffassen, und dasselbe vom sechswertigen Schwefel ableiten:



Ich versuchte, von diesem Körper ausgehend, Ester der sechsbasischen Schwefelsäure darzustellen etwa nach der folgenden Gleichung, wobei R ein einwertiges Alkoholradical bedeutet:



Zu diesem Zwecke liess ich auf das Salz verschiedene Jodide der einwertigen Alkoholradicale einwirken. Es ist mir jedoch bisher nicht gelungen, ein Jodür aufzufinden, welches in der Kälte einwirkte; beim Erwärmen tritt aber stürmische Reaction ein, unter Abspaltung der betreffenden Olefine. In dem zurückbleibenden Quecksilberjodid lassen sich die gleichzeitig entstehenden Ester der zweibasischen Schwefelsäure nach ihrem charakteristischen pfeffermünzartigen Geruch erkennen.

B. Chloroplatinat des Vanadiums. Reine Vanadinsäure wurde mit starker Salzsäure bei Gegenwart von Platinchlorid behandelt. Das Pentoxyd löst sich unter Chlorentwicklung auf, und nach Verjagen der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade hinterbleibt eine dunkelgrüne Krystallmasse. Aus der wässrigen Lösung scheiden sich nur bei Gegenwart von überschüssigem Platinchlorid prachtvolle grosse Tafeln von der Farbe des Pistazzits aus. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, verwittert nicht über Chlorcalcium, wohl aber über

Schwefelsäure. An der Luft zerfliesst es zuweilen, meistens zerfallen aber die grossen Krystalle in eine Anzahl kleinerer, so dass sie sich nicht messen lassen. Schöne Krystalle, Tafeln oder Prismen von monoklinem Habitus, erhält man, wenn man die warme Lösung durch rasches Abkühlen zwischen zwei Uhrgläsern in der von Townsend-Austen¹ beschriebenen Weise krystallisiren lässt. Bei stärkerem Erhitzen an der Luft entweicht etwas dampfförmiges Oxychlorid und im Tiegel hinterbleibt neben Platin das Vanadium-Pentoxyd als hellrethbraune, voluminöse Masse.

Zur Analyse wurden nur die reinsten Krystalle genommen, und, da deren Menge gering war, möglichst viele Bestandtheile in einer Probe bestimmt. Die Krystalle wurden durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge möglichst befreit. Ein Theil des Wassers wurde durch siebenstündiges Trocknen bei 100° ermittelt. Die Probe wurde nachher im Platintiegel mit kohlensaurem Natronkali, eventuell unter Zusatz von etwas Salpeter, bei schwacher Rothgluth geschmolzen, die Lösung von ausgeschiedenem Platin filtrirt, das Chlor nach Zusatz von Salpetersäure durch Silberlösung gefällt, und aus dem Filtrat das überschüssige Silber durch Salzsäure entfernt. Diese doppelte Fällung war möglich, da Roscoe nachgewiesen hat, dass bei Gegenwart von Vanadium gefälltes Chlorsilber kein Vanadium mit sich niederreisst. Aus dem Filtrat wurde durch Eindampfen mit Schwefelsäure die Salz- und Salpetersäure entfernt und in der Lösung, welche nur die Sulfate von Kalium, Natrium und Vanadium enthielt, das letztere durch Kochen mit schwefliger Säure zu Tetroxyd reducirt.

Nach Verjagen der schwefligen Säure wurde die Lösung mit Permanganat titirt und diese Titration in derselben Probe zur Controle mehrere Male wiederholt. Der gesammte Wassergehalt ward durch Erhitzen mit trockenem kohlensaurem Natron und Wägen des Wassers direct ermittelt. Der Sauerstoff ergibt sich aus der Differenz. Ein grösserer Gehalt an Platin lässt sich durch die unvermeidliche Gegenwart von etwas Mutterlauge in den Krystallen erklären.

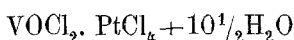
¹ Austen, Chem. News. XXXVI. 49.

I. 0·6261 Salz verloren 100° 0·0924 Wasser und ergaben 0·1926 Platin, 0·7784 Chlorsilber. Das Filtrat erforderte zur Oxydation 16·9 C. C. Permanganatlösung, wovon 100 C. C. = 0·2773 Vanadium (0·30214Fe). Vanadium = 0·04687 Grm.

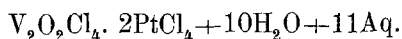
II. 0·7134 gaben 0·1047 Wasser bei 100°, 0·2176 Platin, 0·9109 Chlorsilber. Im Filtrat durch 20 CC. Permanganatlösung 0·05546 Vanadium.

III. 0·6323 lieferten 0·1777 Wasser.

Aus dieser Analyse ergibt sich die Formel:



oder



	Berechnet	Gefunden			Im Mittel
		I	II	III	
V =	7·70	7·49	7·77	—	7·63
Pt =	29·66	30·76	30·46	—	30·61
Cl =	31·91	31·04	31·57	—	31·30
H ₂ O =	28·23	—	—	28·10	28·10
O =	2·40	—	—	—	2·36
	100·00				100·00
5 $\frac{1}{2}$ H ₂ O =	14·83	14·76	14·68		14·72

C. (Zur S. 44.) Die regelmässige Zu- und Abnahme der Grösse der Verbindungsformen zu beiden Seiten der vierten Gruppe kann durch folgendes Schema veranschaulicht werden. Unter *A* stehen die aus den höheren Oxyden abgeleiteten Formen, unter *B* die Formen der Wasserstoffverbindungen und der Molecularverbindungen.

Gruppe:	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<i>A</i>	R_2X	RX_1	RX_2	RX_3	RX_4	RX_5	RX_6	RX_7	RX_8
<i>B</i>	RX_8	RX_7	RX_6	RX_5	RX_4	RX_3	RX_2	RX_1	R_2X