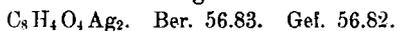


um den unangegriffen gebliebenen Kohlenwasserstoff zu entfernen. Letzterer destillierte hauptsächlich bei 205—206°. Einen geringen Nachlauf, der bei 212—230° übergang, haben wir vergebens mittels der Angelischen Reaktion auf Aldehyde geprüft.

Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf, der durch Filtration von einer harzigen Masse getrennt worden war, lieferte uns nur eine geringe Menge von Phthalsäure vom Schmp. 196°. Das daraus dargestellte Silbersalz ergab:



Zum Schluß möchten wir bemerken, wie dies aus unseren vorläufigen Versuchen hervorgeht, was übrigens zu erwarten war, daß die Grenzkohlenwasserstoffe sich am Lichte nicht autooxydieren. Von den Olefinen haben wir bisher nur das Trimethyl-äthylen untersucht, hierüber werden wir später nähere Mitteilung machen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Giov. Battista Bernardis, der uns bei dieser Untersuchung eifrig unterstützte, unsere Dank auszusprechen.

Bologna, 27. Januar 1913.

58. Kasimir Fajans: Die radioaktiven Umwandlungen und das periodische System der Elemente.

(Eingegangen am 17. Januar 1913.)

Man vermutet schon seit längerer Zeit, daß dem periodischen System die Umwandlungen der Elemente zugrunde liegen. Daß derartige Umwandlungen in der Tat freiwillig in der Natur verlaufen, hat man, für einen Teil der Elemente wenigstens, durch die Entdeckung der radioaktiven Umwandlungen mit voller Sicherheit nachweisen können. Es ist deshalb verständlich, daß man die radioaktiven Vorgänge zur Deutung des periodischen Systems der Elemente heranzuziehen sich bemühte. Wenn nun bis jetzt derartige Versuche ohne nennenswerten Erfolg geblieben sind, so liegt das daran, daß ihnen eine gesunde Grundlage fehlte: man konnte ja erst dann hoffen, aus den radioaktiven Vorgängen Schlüsse auf die vermuteten genetischen Beziehungen zwischen den anderen Elementen ziehen zu können, wenn es gelang, das Verhältnis der radioaktiven Elemente zu dem periodischen System klarzulegen, m. a. W. diese neuen Elemente in das allgemeine System einzureihen. Das stieß bis jetzt auf Schwierigkeiten.

Es ist mir nun vor ganz kurzer Zeit gelungen¹⁾, auf eine sehr einfache Weise eine Lösung dieser Frage zu finden. An der Hand der erhaltenen Anordnung ist es nun möglich, nicht nur viele der bisherigen Schwierigkeiten des periodischen Systems einfach zu deuten und die schon früher beobachteten Regelmäßigkeiten auf eine gut begründete Grundlage zurückzuführen, sondern auch ganz neuartige Schlüsse zu ziehen, die einer direkten experimentellen Prüfung zugänglich sind.

Es wird das Verständnis der zu ziehenden Konsequenzen erleichtern, wenn hier kurz die wesentlichen Resultate der oben genannten Arbeit über die Stellung der Radioelemente im periodischen System dargelegt werden.

I. Die Stellung der Radioelemente im periodischen System.

Den Ausgangspunkt der betreffenden Überlegungen bildete eine von mir²⁾ gefundene Beziehung zwischen der Art einer radioaktiven Umwandlung und dem elektrochemischen Charakter der betreffenden Radioelemente. Es sei hier hervorgehoben, daß man alle radioaktiven Umwandlungen in zwei Klassen einteilen kann: in α -Strahlen-Umwandlungen, bei welchen ein Helium-Atom mit einer doppelten positiven Ladung ausgeschleudert wird, das Atomgewicht des entstehenden Elementes ist also um das Atomgewicht des Heliums (3.99 rund 4.0) kleiner als das seiner unmittelbaren Muttersubstanz, und in β -Strahlen-Umwandlungen, bei welchen nur ein Elektron ausgesandt wird, das Atomgewicht wird also bei solchen Umwandlungen nicht geändert, sie bestehen nur in einer Umlagerung der konstituierenden Bestandteile des Atoms³⁾. Die erwähnte Beziehung besagt nun, daß bei einer α -Strahlen-Umwandlung das entstehende Produkt elektrochemisch positiver, unedler ist als seine Muttersubstanz, während

¹⁾ Physik. Ztschr. 14 [1913]. ²⁾ Physik. Ztschr. 14 [1913].

³⁾ Dagegen könnte man einwenden, daß ja ein β -Teilchen, ein Elektron, Masse besitzt ($1/1800$ der eines Wasserstoffatoms), also auch bei diesen Umwandlungen eine wenn auch sehr kleine Atomgewichtsverminderung anzunehmen sei. Will man aber nicht sehr komplizierte Annahmen machen, so muß man annehmen, daß ein nach außen neutrales Atom gleiche Mengen positiver und negativer Elektrizität enthält. Verliert es bei einer solchen β -Strahlen-Umwandlung ein negatives Elektron, so wird das entstehende neue Atom positiv geladen zurückbleiben, also durch Aufnahme von negativer Elektrizität von außen im neutralen Zustande wieder quantitativ dieselbe Zusammensetzung wie seine Muttersubstanz erlangen.

bei einer β -Strahlen-Umwandlung gerade das Gegenteil zutrifft, d. h. das Umwandlungsprodukt ist elektrochemisch negativer als seine Muttersubstanz. Es konnte gezeigt werden, daß diese Beziehung für alle Umwandlungen, für welche sie prüfbar war, ohne Ausnahme gültig ist. Da nun im periodischen System in einer Horizontalreihe der elektronegative Charakter der Elemente von links nach rechts zunimmt, konnte man diesen Satz auch so aussprechen: bei einer α -Strahlen-Umwandlung entsteht ein Element, das einer niedrigeren Gruppe derselben Horizontalreihe gehört als seine Muttersubstanz, während bei β -Strahlen-Umwandlungen ein Element einer höheren Gruppe (Vertikalreihe) entsteht¹⁾. Auch dieser Satz hat sich für alle diejenigen Fälle, in welchen die chemische Natur der betreffenden Elemente schon aus direkten Versuchen bekannt war (das ist viel seltener möglich gewesen, als die elektrochemische Charakterisierung), als gültig erwiesen. Es blieb noch die Frage zu beantworten, um wieviel Gruppen nach links (bei α -Strahlen-Umwandlungen) oder nach rechts (bei β -Strahlen-Umwandlungen) dieser Übergang stattfindet. Nun hat schon F. Soddy²⁾ darauf hingewiesen, daß bei α -Strahlen-Umwandlungen in den gut untersuchten Fällen ein Übergang in die zweitnächste Gruppe zu beobachten ist, also z. B. von der vierten in die zweite, von der sechsten in die vierte usw. Ich habe diese Soddysche Regel als allgemein gültig angenommen und werde später auch eine plausible Deutung derselben geben. Für β -Strahlen-Umwandlungen konnte ich auf Grund einiger Fälle zeigen, daß dabei ein Sprung nur um eine Gruppe anzunehmen ist, und auch dieser Satz wurde als allgemein gültig angenommen. Da für mehrere radioaktive Elemente der chemische Charakter schon mit Sicherheit bekannt war, konnte nun mit Hilfe dieser beiden, die Änderung der Gruppen bei α - und β -Strahlen-Umwandlungen betreffenden Sätze für alle bekannten Radioelemente angegeben werden, welchen Gruppen des periodischen Systems sie angehören.

¹⁾ Die Elemente Cu, Zn: Ag, Cd: Au, Hg, Tl bilden eine Ausnahme von der sonst allgemein gültigen Regel, daß in einer Horizontalreihe des periodischen Systems der elektronegative Charakter von links nach rechts zunimmt. Von den bekannten Radioelementen steht aber keins mehr links vom Thallium, so daß für die bekannten Umwandlungen sowohl der elektrochemischen als der die Gruppenänderung betreffenden Beziehung allgemeine Gültigkeit zukommt. Bei einer Anwendung der Betrachtung auf die genannten Ausnahmestellen kann man kaum zweifeln, daß dem Gesetz der Gruppenänderung die allgemeinere Bedeutung zuzuschreiben sei.

²⁾ Chemie der Radioelemente S. 61 [1912].

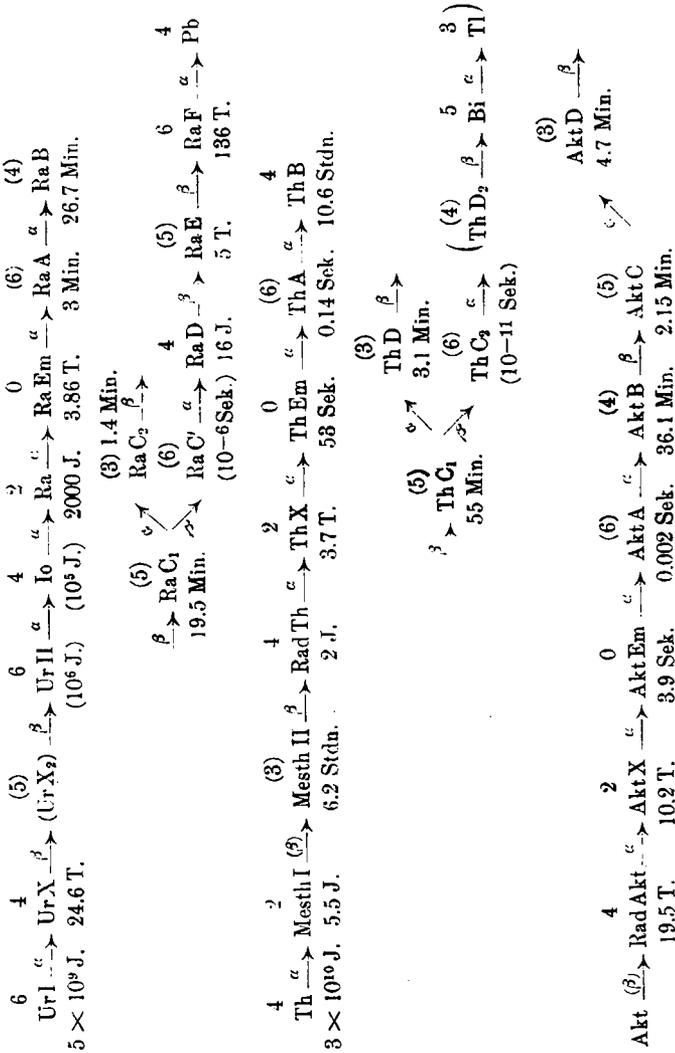
Die auf diese Weise erlangten Resultate sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben. Die erste Tabelle (S. 426) enthält die drei bekannten radioaktiven Reihen (die Uran-Radium-, die Thorium- und die Aktinium-Reihe), in welchen der genetische Zusammenhang der einzelnen Produkte zum Vorschein kommt. Die Buchstaben α und β bezeichnen die Art der Umwandlung, die Zeitangaben unter den Bezeichnungen der Elemente beziehen sich auf ihre Halbwertszeit, während die oberen Zahlen die Gruppen des periodischen Systems, in welche die Elemente gehören, angeben, wobei die eingeklammerten Zahlen auf obige Weise abgeleitet wurden. In der Tabelle ist auch der Verlauf einiger Umwandlungen so dargestellt, wie er sich in der genannten Arbeit auf Grund der neuen Sätze als der wahrscheinlichste herausgestellt hat¹⁾.

Es sei noch bemerkt, daß, beginnend mit Ionium, Radiothorium und Radioaktinium, die Umwandlungen in den drei Reihen ganz analog verlaufen und daß die sich in radioaktiver Hinsicht entsprechenden Glieder der drei Reihen auch in chemischer und elektrochemischer Hinsicht vollkommen übereinstimmen. Für die kurzlebigen Produkte der Radiumreihe wurden die Gruppen, zu denen sie gehören, durch Verfolgung der genetischen Reihe nach links, von dem RaD ausgehend, ermittelt. Vom RaD wußte man nämlich, daß es in die vierte Gruppe gehört. Die so erhaltenen Resultate wurden auf die analogen Produkte der anderen Reihen übertragen, und das auf diese

¹⁾ Eine Ausdehnung der elektrochemischen Betrachtungen auch auf die Emanationen hat ergeben (Physik. Ztschr. 14 [1913]), daß zwischen dem Radium, ThX und AktX einerseits und den drei Emanationen andererseits die Existenz von Alkali-Elementen anzunehmen sei, denen die provisorische Bezeichnung RaX, ThX₂ und AktX₂ beigelegt wurde. Indessen ist eine derartige Annahme im Widerspruch mit den Sätzen über die Gruppenänderung bei den Umwandlungen, denn es wäre ja bei den Umwandlungen Ra $\xrightarrow{\alpha}$ RaX $\xrightarrow{\beta}$ Em ein Übergang nur um eine Gruppe nach links bei einer α -Strahlen-Umwandlung und ein ebensolcher Übergang bei einer β -Strahlen-Umwandlung vorhanden. Diese Annahme kann deshalb nicht aufrecht erhalten werden. Dadurch wird aber die elektrochemische Beziehung nicht beeinflusst, man muß nur schließen, daß die Ausdehnung des Begriffes des elektrochemischen Verhaltens auf Edelgase nicht zulässig ist. Was nun die Frage der radioaktiven Alkalimetalle mit einem Atomgewicht in der Nähe von 220 anbelangt, so muß man auf ihre Existenz aus dem Vorhandensein einer entsprechenden freien Stelle im periodischen System schließen. Ihr genetischer Zusammenhang mit den radioaktiven Reihen läßt sich durch die Annahme einer Verzweigung beim Radium, ThX und AktX deuten. Die Frage soll einer experimentellen Prüfung unterzogen werden

Weise für ThB erhaltene Resultat stimmte vollkommen mit der Erfahrung überein.

Tabelle I.



Die zwei Pfeile bei RaC₁ und ThC₁ drücken die zuerst von dem Verfasser für das RaC₁ bewiesene Tatsache aus¹⁾, daß die betreffenden Produkte zwei verschiedenen Umwandlungen unterliegen, indem ein Teil

¹⁾ Näheres vergl. K. Fajans, Habilitationsschrift Karlsruhe 1912; auch Verh. des Naturh.-Mediz. Vereins zu Heidelberg, 12, 173 [1913].

ihrer Atome sich in der einen Weise, die übrigen in der anderen umzuwandeln. Man spricht in diesen Fällen von einer Verzweigung der Reihe. Solche Verzweigungen werden im Folgenden für die Deutung des periodischen Systems noch eine gewisse Rolle spielen.

Auf einen Punkt sei hier schon aufmerksam gemacht: Die Tatsache, daß die drei radioaktiven Reihen so weitgehend analog sind, zeigt deutlich, daß die Reihenfolge, in der die Umwandlungen der Elemente die Gruppen (Vertikalreihen) des periodischen Systems durchlaufen, in den uns bis jetzt bekannt gewordenen Fällen dieselben sind. Schon aus dieser Tatsache läßt sich vermuten, daß der periodische Charakter dieser Umwandlungen die Grundlage des periodischen Gesetzes bildet. Aber auch wenn wir die Uran-Radium-Blei-Reihe für sich nehmen, kommt der periodische Charakter der Umwandlungen deutlich zum Vorschein, sie gehen nämlich durch die Gruppen:

645642064564564.

Die Reihenfolge 64564 wiederholt sich also dreimal.

In der folgenden Tabelle sind alle Radioelemente nach fallendem Atomgewicht in den Gruppen, in welche sie gehören, angeordnet. Zur Berechnung der Atomgewichte dienten als Grundlage das Atomgewicht des Urans (U_{rI}) = 238.5 und das des Thoriums 232.4; die der anderen wurden unter der Annahme berechnet, daß bei α -Strahlen-Umwandlungen das Atomgewicht um 4.0 vermindert wird, und daß bei β -Strahlen-Umwandlungen keine Änderung des Atomgewichtes stattfindet. Das Atomgewicht des Aktiniums und seiner Umwandlungsprodukte ist noch nicht bekannt. Die in der Tabelle angegebenen Werte besitzen nur einen hypothetischen Charakter. Sie wurden in der erwähnten Arbeit aus dem Atomgewicht des Urans abgeleitet auf Grund der durch die neuen Sätze wahrscheinlich gemachten Annahmen über die Art der Verknüpfung der Uran-Radiummit der Aktinium-Reihe. Es ist auch noch unsicher, ob das Aktinium in die zweite oder dritte Gruppe des periodischen Systems gehört.

Es fällt auf, daß in dieser Tabelle Plätze, die sonst im periodischen System nur einem Element zukommen, hier durch mehrere Elemente besetzt sind. Vergleicht man das chemische Verhalten dieser dieselbe Stelle einnehmenden Elemente, so zeigt sich, daß sie einander bedeutend näher stehen, als irgendwelche andere Elemente unter einander. Denn solche Elemente lassen sich weder durch chemische Methoden noch durch Krystallisation von einander trennen. Die Übereinstimmung geht hier also noch viel weiter als bei den seltenen Erden. Man hat sehr viel Mühe darauf verwandt,

Tabelle II.

0	I	II	III	IV	V	VI
	Au 197.2	Hg 200.6	Tl 201.4 Akt D 206.5 Th D 208.4 Ra C ₂ 210.5	Pb 206.5 Th D ₂ 208.4 Ra D 210.5 Akt B 210.5 Th B 212.4 Ra B 214.5	Bi 208.4 Ra E 210.5 Akt C 210.5 Th C ₁ 212.4 Ra C ₁ 214.5	Ra F 210.5 Th C ₂ 212.4 Ra C' 214.5 Akt A 214.5 Th A 216.4 Ra A 218.5
Akt Em 218.5 Th Em 220.4 Ra Em 222.5	(Akt X ₂) 218.5 (Th X ₂) 220.4 (Ra X) 222.5	Akt X 222.5 Th X 224.4 Ra 226.5 Mes Th I 228.4	Akt 226.5 Mes Th II 228.4	Rad Akt 226.5 Rad Th 228.4 Io 230.5 Th 232.4 Ur X 234.5	(Ur X ₂) 234.5	Ur II 234.5 Ur I 238.5

das Ionium vom Thorium oder das Radium D vom Blei, oder das Mesothorium I vom Radium zu trennen, es wurden aber nicht die geringsten Andeutungen einer Trennung erhalten¹⁾. Wenn wir alle diese Elemente als gesonderte Individuen kennen gelernt haben, so verdanken wir das nur ihren radioaktiven Eigenschaften, wie z. B. ihrer verschiedenen Lebensdauer, ihren verschiedenen Strahlen und den genetischen Zusammenhängen. Für die gewöhnlichen chemischen Methoden sind sie nicht unterscheidbar. Diese Tatsache ist von fundamentaler Bedeutung für die Einreihung der Radioelemente in das allgemeine periodische System. Um die Analogie der letzten zwei Horizontalreihen mit den übrigen richtig zu finden, muß man natürlich in derselben Weise verfahren, wie man es bei den übrigen Elementen tat. Man darf sich also nur auf chemische Methoden stützen. Diese würden uns aber die aus einem Mineral abgeschiedene Mischung solcher Elemente einer Gruppe derselben Horizontalreihe einfach als ein Element angeben, und so kommt deshalb diesem komplexen Element in der Tat nur eine Stelle in dem Mendelejeffschen System zu. Es bleibt nur noch die Frage zu beantworten, welches Atomgewicht man diesem komplexen Element zuschreiben muß. Auch hier müssen wir die bei den gewöhnlichen Elementen verfolgte experimentelle Methode anwenden, d. h. das Resultat der direkten Atomgewichtsbestimmung dieses aus einem Mineral isolierten komplexen Elementes als das in das System passende annehmen. Der zu erhaltende Wert wird von dem Mengenverhältnis abhängen, in dem die einzelnen Komponenten diesen Komplex zusammensetzen. Bei radioaktiven Stoffen sind nun im stationären Zustand die einzelnen Produkte in um so größeren Mengen vorhanden, je langlebiger sie sind. Ist deshalb von den Elementen einer solchen Gruppe eines viel langlebiger als die anderen, so kann man einfach sein Atomgewicht als das in Betracht kommende nehmen, sonst müssen entsprechend berechnete Zwischenwerte gewählt werden. Für alle radioaktiven Produkte ist das erste Verfahren genau genug. Wenn wir auf diese Weise verfahren, bekommen wir die Anordnung der Tabelle III für die zwei untersten Gruppen des periodischen Systems.

Die bisherigen Lücken in der O., I., III. und V. Gruppe der unteren Reihe und in der sechsten Gruppe der oberen Reihe sind durch kurzlebige (zum Teil noch hypothetische) Elemente besetzt, was vollkommen erklärt, weshalb diese nicht auf gewöhnlichem chemischem Wege entdeckt wurden. Die Plätze in der II., IV. und VI. Gruppe der unteren Reihe kommen bekannten Elementen zu.

¹⁾ Vgl. F. Soddy, Chemie der Radioelemente.

Tabelle III.

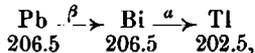
0	I	II	III	IV	V	VI
Ra Em 222.5	Au 197.2 (RaX) 222.5	Hg 200.6 Ra 226.5	Tl 204.0 Mes Th II 228.4	Pb 207.1 Th 232.4	Bi 208.0 (Ur X ₂) 234.5	Pol 210.5 Ur I 238.5

II. Die Endprodukte der Umwandlungsreihen.

Von besonders großer Wichtigkeit sind die Konsequenzen, die sich für die durch Wismut, Blei und Thallium besetzten Stellen ergeben. Es ist so gut wie sicher, daß Blei das Endprodukt der Radiumreihe ist, und zwar das direkte Umwandlungsprodukt des RaF (Polonium). Außer dem Blei, für welches sich das theoretische Atomgewicht aus dem des Urans zu 206.5 berechnet, und mehreren sehr kurzlebigen Elementen ist nach den neuen Sätzen in der vierten Gruppe der oberen Reihe auch noch die Existenz von ThD₂ anzunehmen, dessen Atomgewicht 208.4 sein soll. Das ergibt sich daraus, daß das ThC₂, das nach den neuen Sätzen in die sechste Gruppe gehört; einer α -Strahlen-Umwandlung unterliegt, also ein Element der vierten Gruppe liefern muß. Da auf radioaktivem Wege die Existenz eines solchen Elementes nicht nachweisbar war, muß man schließen, daß es sehr langlebig ist. Nun werden aber seine chemischen Eigenschaften mit denen des Bleies, das man aus Uran-Mineralien bekommt, jedenfalls sehr weitgehend übereinstimmen, wie aus der Zugehörigkeit zu derselben Gruppe derselben Horizontalreihe hervorgeht. Es wird uns also ebenfalls als Blei erscheinen. Einen wesentlichen Unterschied gibt es aber zwischen diesen zwei Bleiarten: das Atomgewicht des einen ist um volle zwei Einheiten von dem des anderen verschieden. Man müßte deshalb für das Atomgewicht des Bleies aus thoriumfreien Uranmineralien einen anderen Wert bekommen als für das des Bleies aus uranfreien Thoriummineralien. Wenn das gewöhnliche Blei ein Gemisch dieser zwei Bleisorten darstellt, so würde dadurch erklärt, weshalb das experimentell bestimmte Atomgewicht des Bleies 207.1 größer ist als das aus dem Atomgewicht des Urans auf Grund der genetischen Zusammenhänge zu 206.5 berechnete.

Ähnliche Schlüsse gelten nun auch für Wismut und Thallium. Daß das Wismut mit der Thoriumreihe genetisch zusammenhängt, ist dadurch wahrscheinlich gemacht, daß sein Atom-

gewicht (208.0) sehr nahe dem des Umwandlungsproduktes (208.4) sowohl des ThC_2 wie des ThD steht. Das Vorkommen des Wismuts in radioaktiven Mineralien ist eine weitere Stütze dafür. In seinem soeben erschienenen Buche ¹⁾ diskutiert Rutherford diese Frage und kommt zu dem Schluß, daß die Mengen des Wismuts in einem Uran-Thorium-Mineral kleiner sind als man es im Vergleich mit den Bleimengen unter Berücksichtigung des Uran- und Thor-Gehaltes und der Umwandlungsgeschwindigkeit dieser zwei Elemente erwarten sollte. Rutherford schließt daraus, daß durch diese Analysen die Ansicht, das Bi wäre das Endprodukt der Thoriumreihe, nicht gestützt wird. Nun beruht dieser Schluß auf der Annahme, daß das Bi direkt aus ThC_2 oder ThD entsteht. Die neuen Sätze schließen es aber aus, daß das Bi der fünften Gruppe direkt aus diesen Elementen entstehen sollte: es müssen in beiden Fällen Elemente der vierten Gruppe dazwischen sein, und in ThD_2 haben wir schon ein solches Element für den einen Zweig angenommen. Das ändert aber die Sachlage vollkommen; denn es wird von der Lebensdauer dieser Zwischenprodukte abhängen, wieviel Wismut sich bilden konnte. Es werden andererseits, wie noch in den späteren Arbeiten für alle Elemente wahrscheinlich gemacht wird, auch die Elemente Bi und Pb wohl nicht absolut stabil sein. Für Bi ist eine Umwandlung mit Verlust eines Heliumatoms in Thallium sehr wahrscheinlich: die Differenz um 4.0 zwischen den Atomgewichten, der Unterschied um zwei Gruppen im periodischen System und das Vorkommen des Thalliums in radioaktiven Mineralien sprechen dafür. Sowohl das Bi wie das Tl kommen aber auch in thorarmen Uran-Mineralien vor ²⁾. Es muß zwar immer die Möglichkeit einer primären Abscheidung bei der Mineralbildung im Auge behalten werden, man kann aber auch hier an einen genetischen Zusammenhang denken, etwa in der Art:



nur daß hier nicht dasselbe Bi und Tl entstehen würde, wie in der Thoriumreihe, sondern die entsprechenden Atomgewichte würden um zwei Einheiten differieren. Auch dies würde eine Erklärungsmöglichkeit für die Tatsache geben, daß das Atomgewicht des Bi (208.0) und Tl (204.0) nicht vollkommen mit dem aus dem Atomgewicht des Thoriums berechneten übereinstimmt, wenn man das gewöhnliche Bi und Tl als Gemische dieser zwei Sorten betrachtet. Die

¹⁾ Radioactive Substances and their Radiations, 1913.

²⁾ F. Exner und E. Haschek (Wien. Ber. 1912, Juni, S. 1075) haben im Radioblei der Pechblende Thallium nachgewiesen.

Bestimmung der Atomgewichte von Blei, Wismut und Thallium verschiedener Herkunft wird von der allergrößten Bedeutung für unsere Auffassung der Elemente sein.

III. Allgemeine Konsequenzen für die gewöhnlichen Elemente.

Die Anordnung der Tabelle III hat alle Eigenschaften, die für die zwei untersten Reihen des periodischen Systems zu erwarten sind. Jede Stelle ist durch ein Element besetzt, die Atomgewichte nehmen von Gruppe zu Gruppe regelmäßig ab, und es sind auch zwei Untergruppen wie in den anderen Reihen des periodischen Systems zu verzeichnen. Wir haben nun gesehen, daß diese zwei Reihen das Resultat der Umwandlungen der Elemente darstellen, und daß die Regelmäßigkeiten, die sie ausdrücken, auf zwei andere Grundlagen sich zurückführen lassen: einerseits auf den genetischen Zusammenhang zwischen den Elementen und den periodischen Charakter der Umwandlungen, andererseits auf die relative Lebensdauer der sich chemisch vollkommen gleichenden Elemente einer Gruppe derselben Horizontalreihe. Die Lebensdauer dieser Elemente unterliegt Gesetzen, die noch in einer späteren Arbeit näher besprochen werden.

Dieses Resultat gibt dem alten Gedanken, daß auch die übrigen Elemente mit einander genetisch zusammenhängen, eine neue Stütze. Ob es jetzt schon gelingt, alle Elemente bis zu den leichtesten in die zwei¹⁾ uns bekannten, wie es scheint von einander unabhängigen Umwandlungsreihen, als deren sukzessive Glieder zwanglos einzureihen, kann noch nicht entschieden werden; ein nach dieser Richtung unternommener Versuch ist noch nicht abgeschlossen. Aus den obigen Ausführungen ergeben sich aber ganz neuartige Gesichtspunkte für die Durchführung einer solchen Idee. Für die radioaktiven Elemente wissen wir es mit Bestimmtheit, daß das, was wir chemisch für ein Element halten, ein Gemisch mehrerer Elemente darstellt, und auch für die Elemente Bi, Pb und Tl, bis zu welchen die radioaktiven Reihen oben verfolgt wurden, ist das sehr wahrscheinlich gemacht worden. Man kann daraus folgern, daß im allgemeinen dasselbe auch für alle anderen Elemente zutrifft: also auch sie wären als Gemische von chemisch untrennbaren Elementen anzusehen²⁾. Diese sich chemisch gleichenden

¹⁾ Die Aktiniumreihe hängt mit der Uranreihe genetisch zusammen.

²⁾ Anm. bei der Korrektur. Es sei hier hervorgehoben, daß, wie ich nachträglich bemerke, schon D. Strömholm und T. Svedberg, (Z. a. Ch. 63, 197 [1909]) die Vermutung ausgesprochen haben, ob nicht die gewöhnlichen Elemente als Gemische mehrerer sehr ähnlicher Elemente anzusehen

Elemente können sowohl derselben Umwandlungsreihe angehören, wie wir es zum Beispiel für UrI und $UrII$ gesehen haben, als auch den verschiedenen Reihen, wie es z. B. bei Thorium und Ionium der Fall ist. Danach sind aber auch die Atomgewichte der gewöhnlichen Elemente nur als Mittelwerte anzusehen, wobei natürlich sowohl Fälle denkbar sind, daß das eine Element des Gemisches so stark überwiegt, daß es für das Atomgewicht allein in Betracht kommt, als auch solche, wo eine mehr gleiche Beteiligung vorliegt. Auf Grund dieser Ansichten lassen sich z. B. die Regelmäßigkeiten der Atomgewichte in den zwei ersten Reihen des periodischen Systems mit Leichtigkeit deuten. Man findet dort, wie schon Rydberg u. a. hervorgehoben haben, zwei Reihen von Elementen, deren Atomgewichte ca. um je 4 Einheiten differieren. Nun bestehen diese Reihen aus $Li, B, (N), F, Na, Al, P, Cl$ und $He, (Be), C, Ne, Mg, Si, S$ also in beiden Fällen aus Elementen, die immer in der zweitnächsten Gruppe stehen. Das ist aber vollkommen dasselbe, was wir bei den α -Strahlen-Umwandlungen gesehen haben. Wenn dabei die Unterschiede zwischen den Atomgewichten zwar sehr nahe, aber nicht genau 3.99 betragen, so würde das eben, in der komplexen Natur der Elemente seine natürliche Erklärung finden.

IV. Die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System.

Die durch die Einreihung der Radioelemente gewonnenen Aufschlüsse über die Grundlagen des periodischen Systems werfen ein ganz neues Licht auf die schwierigste Frage, mit der es bis jetzt zu kämpfen hatte — nämlich auf die Stellung der Elemente der seltenen Erden oder der Erdelemente im periodischen System. Unter Erdelementen sollen hier die Elemente verstanden sein, deren Atomgewichte zwischen dem des Bariums und dem des Tantal liegen. Es handelt sich bei ihnen um eine Reihe sehr ähnlicher Elemente, die nur unter sehr großen Schwierigkeiten von einander getrennt werden können. Es ist bis jetzt gelungen, gegen zwölf Elemente zu charakterisieren, deren Atomgewichte zwischen dem des Lanthans (139.0) und dem des Ytterbiums (173.0) liegen. Die meisten von ihnen sind

sein. Man findet bei ihnen auch, im Gegensatz zu allen anderen Vorschlägen der Einreihung der Radioelemente in das periodische System, die richtige Erkenntnis, daß nicht Elementen von gleichem Atomgewicht, sondern solchen von gleichen chemischen Eigenschaften ein gemeinsamer Platz im periodischen System zuzuweisen sei.

dreiwertig, einige, wie Ce, Pr, Nd, weisen auch eine vierwertige Stufe auf. Die Schwierigkeit ihrer Einreihung lag darin, daß sie einander weitgehend ähnlich sind, ihre Atomgewichte aber sehr auseinander gehen. Von den bisherigen Versuchen nach dieser Richtung seien hier folgende erwähnt. Brauner¹⁾ machte zwei Vorschläge: Der eine wies dem Lanthan in der dritten Gruppe (Vertikalreihe) und allen übrigen Elementen vom Cer bis Ytterbium in der vierten Gruppe derselben (siebenten) Horizontalreihe einen Platz zu. Eine derartige Anordnung stößt aber auf Widersprüche, denn viele der Erdelemente, u. a. das Ytterbium, die hierdurch in die vierte Gruppe kämen, besitzen einen ausgesprochenen dreiwertigen Charakter. Nach dem anderen Vorschlag, den Brauner in neuerer Zeit wieder für wahrscheinlicher hält, sollen die Erdelemente auf alle Gruppen der 7. und 8. Horizontalreihe verteilt sein. Brauner sah selbst eine Schwierigkeit dieser Anordnung darin, daß dabei der Unterschied zwischen den positiven unpaaren und negativen paaren Horizontalreihen nicht zum Ausdruck kommt. In noch viel höherem Maße spricht aber gegen diese Anordnung die ganz unnatürliche Einreihung von Elementen, die einander so weitgehend gleichen, daß sie nur mit großer Mühe zu trennen sind, in die verschiedensten Gruppen des periodischen Systems. Geringeren Schwierigkeiten begegnet die von Werner²⁾ in seiner modifizierten Form des periodischen Systems angenommene Anordnung. In ihr sind die Erdelemente nach steigenden Atomgewichten hinter einander angeordnet und bilden einen Teil einer Horizontalreihe, der keine Analogien mit anderen Reihen fordert. Allerdings kommt bei dieser Anordnung, wie Brauner hervorhebt, nicht zum Vorschein, daß es sowohl drei- wie vierwertige Erdelemente gibt. Indessen versagt die Wernersche Form des periodischen Systems, wenn es sich um die Einreihung der Radioelemente handelt. Wollte man auch für diese das bei den Erdelementen befolgte Prinzip der Einordnung nach steigendem Atomgewicht aufrecht erhalten, so müßte man einerseits allen Elementen vom gleichen Atomgewicht wie RaC₂, RaD, RaE und RaF, die vollkommen verschiedenes chemisches Verhalten zeigen, denselben Platz zuweisen. Andererseits würden wiederum Elementen von gleichem chemischem Verhalten, aber verschiedenem Atomgewicht, wie z. B. RaB und Pb weit von einander entfernte Stellen zukommen, und ihre chemische Analogie würde gar nicht zum Ausdruck kommen.

¹⁾ Vergl. Abegg, Handb. d. anorg. Chem. III, 1, S. 172.

²⁾ Vergl. Nernst, Theoretische Chemie. 7. Auflage, S. 185.

Die Schwierigkeiten der Einreihung der Erdelemente sind ebendort zu suchen, wo die der meisten bisherigen Versuche der Einreihung der Radioelemente lagen: man betrachtete es als eine Forderung des periodischen Systems, daß jedem Element ein Platz zugewiesen wird und wenn man sich entschloß, mehreren Elementen einen Platz zuzuweisen, wie z. B. in einem der Braunerschen Vorschläge, so glaubte man dabei das Prinzip aufrecht erhalten zu müssen, daß die Atomgewichte in den horizontalen Reihen von links nach rechts regelmäßig zunehmen. Das Verhalten der Radioelemente zeigt nun, daß dies nur dann zutrifft, wenn es sich um die als ein Element betrachteten komplexen Elemente handelt, nicht aber für die einfachen Elemente. Wie die Tabelle II lehrt, gibt es z. B. in der vierten Gruppe der oberen Horizontalreihe viele einfache Elemente, die ein höheres Atomgewicht haben als manche Elemente der fünften Gruppe.

Wenn nun auch die Erdelemente einander im chemischen Verhalten nicht so weitgehend gleichen, wie die bis jetzt untrennbaren Radioelemente einer Gruppe derselben Horizontalreihe oder die Bestandteile der hier als komplex angenommenen anderen gewöhnlichen Elemente, so ist doch ihre Übereinstimmung so groß, daß es viel natürlicher ist, mehreren von ihnen einen Platz im periodischen System zuzuweisen, als sie auf weit entfernte Vertikalgruppen zu verteilen. Da dabei die einen mehr dem Charakter der dritten Gruppe, die anderen mehr dem der vierten entsprechen, wird man sie alle in der siebenten Horizontalreihe in der dritten und vierten Gruppe unterbringen, so daß das Tantal auch in die siebente Reihe kommt. Bei der Verteilung zwischen der dritten und vierten Gruppe braucht man auch nicht mehr, wie es in der ähnlichen Anordnung von Brauner der Fall war, auf das Atomgewicht Rücksicht zu nehmen, sondern lediglich auf den chemischen Charakter. Es muß Kompetenteren überlassen werden, die Einteilung vorzunehmen; es scheint, daß dabei die dritte Gruppe mehr Elemente enthalten wird als die vierte, zu der aber jedenfalls das Cer, Praseodym und Neodym gehören.

Die nach Berücksichtigung der gewonnenen Resultate sich ergebende Tabelle des periodischen Systems ist S. 437 angegeben. Sie zeigt, daß nur noch vier freie Plätze vorhanden sind, die sämtlich in der VII. Gruppe sich befinden. Vielleicht sind diese Lücken der Kurzlebigkeit der entsprechenden Elemente zuzuschreiben. Es verschwindet in dieser Tabelle auch eine Schwierigkeit, welche die bisherigen Anordnungen in der achten Gruppe (Vertikalreihe) aufweisen. Ließ man nämlich außer der siebenten Horizontalreihe für die Erdelemente

nur die achte frei¹⁾), so kam die Osmiumtriade in eine paare Horizontalreihe, während die Eisen- und Rutheniumtriaden in unpaaren Reihen sich befinden. Reservierte man aber auch noch die neunte Reihe²⁾), so entstand in dieser Gruppe eine Lücke in der siebenten Horizontalreihe.

Es entsteht die Frage, wie man sich den genetischen Zusammenhang der Erdelemente denken soll. Es ist von großem Interesse, daß es das Verhalten der seltenen Erden war, das Crookes lange vor der Entdeckung der radioaktiven Vorgänge zu seinen Spekulationen über die Evolution der Materie anregte. Ein solcher genetischer Zusammenhang ist in der Tat schon aus dem Grunde außerordentlich wahrscheinlich, daß alle diese Elemente immer zusammen vorkommen. Man muß wohl auch hier einen allmählichen Abbau der schwereren Elemente zu den leichteren annehmen, wie bei den radioaktiven Vorgängen. Ein großer Unterschied ist aber zu verzeichnen. Wir haben bis jetzt nur zwei Arten von Umwandlungen kennen gelernt: die unter Helium-Abspaltung mit einem Übergang um zwei Gruppen nach links, und die β -Strahlen-Umwandlungen, bei welchen ein Übergang um eine Gruppe nach rechts im periodischen System stattfindet. Hier aber müßten alle Umwandlungen von Ytterbium bis Lanthan zwischen zwei neben einander liegenden Gruppen oszillieren, die Umwandlungen können also nicht von Heliumabspaltung begleitet sein. Ich werde nun in einer der nächsten Arbeiten wahrscheinlich machen, daß der Übergang um zwei Gruppen bei α -Strahlen-Umwandlungen mit der doppelten Ladung des dabei ausgeschleuderten Heliumatoms zusammenhängt und, vom Standpunkte der schönen Strukturtheorie der Atome von Nicholson³⁾), auch mit dem komplexen Charakter des Heliumatoms, das nach dieser Theorie aus Nebulium und Protofluor zusammengesetzt sein soll. Bei Umwandlungen aber, die mit Verlust eines Wasserstoffatoms (oder auch eines Nebulium- bzw. Protofluor-Atoms) vor sich gehen sollten, ist nach dieser Ansicht eine Verschiebung nur um eine Gruppe nach links zu erwarten. Man kann sich deshalb vorstellen, daß in der Umwandlungsreihe der Erdelemente eine Umwandlung mit Abspaltung eines Wasserstoffatoms (oder eines anderen Uratoms) mit einer β -Strahlen-Umwandlung abwechselnd eintritt. Bei der ersteren würde der Übergang aus der vierten in die dritte Gruppe, bei der zweiten die Rückkehr in die vierte Gruppe stattfinden. Zur Entscheidung der Frage, mit Aus-

¹⁾ Vergl. z. B. Nernst, Theoretische Chemie, S. 181.

²⁾ Vergl. z. B. W. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, 4. Aufl., S. 173.

³⁾ Vergl. Phil. Mag. **22** [1911], auch ein Referat des Verfassers in den »Naturwissenschaften«, 1913.

Tabelle IV.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	He 3.99	Li 6.94	B 11.0	C 12.00	N 14.01	O 16.00	F 19.0	
2	Ne 20.2	Na 23.00	Al 27.1	Si 28.3	P 31.04	S 32.07	Cl 35.46	
3	Ar 39.88	K 39.10	Sc 44.1	Ti 48.1	V 51.0	Cr 52.0	Mn 54.93	Fe 55.84 Co 58.97 Ni 58.68
4		Cu 68.57	Ga 69.9	Ge 72.5	As 74.96	Se 79.2	Br 79.92	
5	Kr 83.92	Rb 85.45	Y 89.0	Zr 90.6	Nb 93.5	Mo 96.0	—	Ru 101.7 Rh 102.9 Pd 106.7
6		Ag 107.88	In 114.8	Sn 119.0	Sb 120.2	Te 127.5	J 126.92	
7	X 130.2	Cs 132.81	La 139.0 und andere	Ce 140.25 und andere	Ta 181.5	W 184.0	—	Os 190.9 Ir 193.1 Pt 195.2
8		Au 197.2	Tl 204.0	Pb 207.10	Bi 208.0	Po 210.5	—	
9	Ra Em. 222.5	(Ra X) 222.5	Messth II 228.4	Th 232.4	(U _R X ₂) 234.5	Ur 238.5	—	

schleuderung welches einfachen Elementes die erste Art von Umwandlungen vor sich geht, könnte man versuchen, die Unterschiede zwischen den Atomgewichten der bekannten Erd-elemente zu Rate zu ziehen. Indessen werden wahrscheinlich die heute für einfach gehaltenen Elemente auch noch Gemische vorstellen, ähnlichen, die wir bei den Radioelementen kennen gelernt haben, so daß das Resultat eines solchen Verfahrens von höchst zweifelhaftem Wert wäre. Dagegen würde die Untersuchung der entsprechenden Mineralien auf Wasserstoffgehalt oder auf das Vorhandensein neuer gasförmiger Elemente von der allergrößten Bedeutung sein.

Man könnte auch daran denken, die hier ausgesprochene Ansicht durch Untersuchung der Beteiligung der einzelnen Elemente an den Gemischen der seltenen Erden zu prüfen. Es sind hier aber kaum so einfache Verhältnisse zu erwarten, wie z. B. beim Uran-Radium-Gehalt, da wegen der verhältnismäßig wohl sehr

großen Lebensdauer der Erdelemente die geologischen Epochen kaum zur Herstellung eines stationären Zustandes ausgereicht haben können. Es sei aber darauf aufmerksam gemacht, daß in manchen Mineralien die Cerit-Erden, in anderen die Ytter-Erden stark überwiegen; man könnte vermuten, dies sei mit dem Alter der entsprechenden Mineralien in Zusammenhang zu bringen. Ein genetischer Zusammenhang der Elemente der seltenen Erden mit der Uran- bzw. Thorium-Reihe oder auch beider ist wahrscheinlich: die meisten erdmetallhaltigen Mineralien weisen auch Uran oder Thorium auf und umgekehrt¹⁾. Sehr bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß sehr viele seltene Erden einen großen Tantal- bzw. Niob-Gehalt zeigen. Das erstere könnte die direkte Muttersubstanz der ganzen Umwandlungsreihe der Erdmetalle sein, während Niob als Muttersubstanz des Yttriums (Differenz der Atomgewichte 4,5, zwei Gruppen Unterschied) in Betracht käme.

V. Über Anomalien des periodischen Systems.

Die bekannte Tatsache, daß das Jod der siebenten Gruppe ein kleineres Atomgewicht hat als das Tellur der sechsten Gruppe derselben Horizontalreihe, und das ähnliche Verhalten des Argons und Kaliums sind die einzigen Ausnahmen von der periodischen Wiederkehr des chemischen Charakters der Elemente bei ihrer strengen Anordnung nach steigendem Atomgewicht, welche die Grundlage des periodischen Systems bildet. Das Verhalten der Eisen-Triade wird auch als anomal angesehen.

Wenn man nun auf Grund der hier vertretenen Auffassung der Komplexität der Elemente nach einer Deutung dieses Verhaltens fragt, so ergibt sich Folgendes: Ein komplexes Element einer höheren Gruppe wird dann ein kleineres Atomgewicht haben als das einer niedrigeren Gruppe derselben Horizontalreihe, wenn das langlebigste von den das erste zusammensetzenden einfachen Elementen ein kleineres Atomgewicht hat als das langlebigste von den Bestandteilen des zweiten komplexen Elementes²⁾. Wäre z. B. von den Elementen der vierten Gruppe der oberen Horizontalreihe der Tabelle II das RaB, das bei weitem langlebigste, so wäre das Atomgewicht des komplexen Elementes dieser Stelle in der Tabelle III viel größer als das des Wismuts. Würde also die Lebensdauer der einfachen Elemente gesetzlos verteilt sein, so müßte es öfter vorkommen, daß in derselben

¹⁾ Vergl. Abegg, Handb. d. anorg. Chem. III, S. 141. J. Schilling, Das Vorkommen der seltenen Erden im Mineralreiche 1904.

²⁾ Die Bedingung wird etwas komplizierter, wenn die Lebensdauer der einfachen Elemente eines Komplexes nicht so weit auseinander geht, daß nur eines für das Atomgewicht ausschlaggebend wird.

Horizontalreihe ein komplexes Element der höheren Gruppe ein kleineres Atomgewicht hat als das der niedrigeren, d. h. das periodische Gesetz würde nur eine ungefähre Regel sein. Es ist also ein Gesetz der Lebensdauer zu finden, welches die Gültigkeit des periodischen Gesetzes in weitaus den meisten Fällen bedingt, und für die wenigen übrigen Fälle nach Berücksichtigung des genetischen Zusammenhanges der betreffenden Elemente auch deren Ausnahmestellung ergibt. Die Auffindung eines solchen Gesetzes der Lebensdauer ist nun die wichtigste Aufgabe, welche im Hinblick auf die Zurückführung des periodischen Systems auf Umwandlungen der Elemente zu lösen ist. Ich hoffe, darüber bald näheres mitteilen zu können.

Karlsruhe i. B., Physik.-chem. Institut d. Techn. Hochschule.

59. Hans Fischer und Heinrich Röse: Einwirkung von Natriummethylat auf Bilirubinsäure, Bilirubin und Hemibilirubin.

[Aus der II. Medizinischen Klinik zu München.]

(Eingegangen am 3. Februar 1913.)

In früheren Untersuchungen¹⁾ wurden in systematischer Weise Pyrrole, die durch Kohlenstoffatome miteinander verknüpft sind, auf ihr Verhalten gegen Natriummethylat bei hoher Temperatur geprüft, und es hat sich dabei ergeben, daß alle derartigen bis jetzt untersuchten Pyrrole beim Erhitzen mit diesem Reagens zerfallen unter Bildung monomolekularer Pyrrole. Ein analoges Verhalten zeigen nun das Bilirubin und Hemibilirubin. Aus beiden gewannen wir mit Natriummethylat die von H. Fischer und E. Bartholomäus aus Phonopyrrol-carbonsäureerhaltene 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-3-propionsäure. Da man bei der Reduktion ohne vorherige Behandlung mit Natriummethylat nur die isomere trisubstituierte Phonopyrrol-carbonsäure erhält, so muß im Hemibilirubin eine freie CH-Gruppe vorhanden sein, die in diesem Körper ja schon durch die intensive Ehrliche Aldehydreaktion angezeigt ist. Weiterhin ist es nach dem Befund der tetrasubstituierten Säure wahrscheinlich, daß die Muttersubstanz dieses Körpers durch ein Kohlenstoffatom mit dem nächsten Pyrrolkern verknüpft ist.

Auch Bilirubinsäure wurde dem gleichen Verfahren unterworfen, hier aber entstand die tetrasubstituierte Säure nicht, dagegen

¹⁾ H. 82, 400; 83, 50.