

Eine Lösung von je 150 Gr. Campher*) in 2 Lt. Salpetersäure von 1,27 spec. Gew. (2 Vol. käuflicher Säure mit 1 Vol. Wasser verdünnt) wird in eigens zu dem Zwecke hergerichtete zwiebelartige, enghalsige Setzkolben von circa 8 Pfd. Inhalt gegeben. In den Hals des Kolbens wird ein am unteren Ende verjüngtes Glasrohr von gleichem Durchmesser gesetzt, dessen zweites unter einem rechten Winkel gebogenes Ende direct in den Zug mündet; die Verbindungsstelle von Kolben und Luftkühler wird mittelst einer Papierhülse mit Gyps vergossen; erwärmt wird im lebhaft siedenden Wasserbade so lange, bis die Dämpfe im Luftkühler nur schwach gefärbt erscheinen, was bei angegebenen Verhältnissen nach circa 50stündigem Erhitzen eintreten pflegt.

Aus 1,5 K°. Campher habe ich 725 bis 805 Gr. durch's Natronsalz und einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigte Camphersäure erhalten. Die Vortheile dieses Verfahrens sind:

- 1) Vollständige Ausnutzung und folglich Oekonomie der Salpetersäure.
- 2) Der Präparator wird nicht von den salpetrigen Dämpfen belästigt.
- 3) Die Oxydation geht ohne besondere Aufsicht von Statten.
- 4) Die Ausbeute wird bis auf 50% erhöht. Hr. Kachler hat in maximo 36% erhalten.

St. Petersburg, 7. 19. Juni 1871.

170. Max Zaengerle: Ueber Atomgewichtsregelmässigkeiten.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In Nachstehendem erlaube ich mir auf gewisse Regelmässigkeiten in den Zahlenwerthen der Atomgewichte und auf die Beziehungen derselben zu den Eigenschaften der Elemente aufmerksam zu machen.

Die in der ersten Verticalreihe der beifolgenden Tabelle (I) enthaltenen, Grundelemente genannten Elemente sind nach ihrem electrochemischen Verhalten in der Art geordnet, dass von oben nach unten die electrochemisch positiven den negativen nachfolgen. Jedem Grundelemente sind die ihm verwandten Elemente angereiht, so dass die Horizontalreihen, deren es meistens drei — eine electropositive, intermediäre und electronegative — giebt, natürliche Familien repräsentiren. Sämmtliche von einem Grundelemente abgeleiteten natürlichen Familien bilden eine natürliche Gruppe.

Nachdem ich dies vorausgeschickt habe, gehe ich zur Betrachtung der beobachteten Regelmässigkeiten über.

*) Campher löst sich in Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung als ölige Verbindung mit Salpetersäure.

1) Die Eigenschaften der Elemente je einer Gruppe stehen in periodischer Abhängigkeit von den Eigenschaften des Grundelementes, d. h. die Aenderung der Eigenschaften des Grundelementes von Element zu Element hält mit dem periodisch wachsenden Atomgewichte desselben gleichen Schritt. So enthält z. B. die Kohlenstoffgruppe die folgenden Elemente:

Zirkon, Zinn, Thorium, Kohlenstoff, Silicium, Titan, Niob, Tantal.

Diese Körper zeigen eine unverkennbare Aehnlichkeit, aber ihre Eigenschaften sind Abstufungen von einander, welche den Abstufungen der Atomgewichte entsprechen. Es lassen sich im Ganzen, wenn man alle bis jetzt bekannten Elemente berücksichtigt, zehn solcher Abstufungen beobachten.

In der ersten und zweiten Abstufung tritt die electrochemische Natur des Grundelementes noch deutlich hervor. In den höheren Abstufungen verliert sich dieselbe mehr und mehr. Ist das Grundelement ein Nichtmetall, so verliert sich allmählig gegen die höheren Abstufungen hin der nichtmetallische Charakter.

Das specifische Gewicht der Glieder einer Reihe wächst mit steigender Abstufung. Nur in der Natriumreihe findet sich hierin eine Ausnahme, indem das specifische Gewicht des Kaliums niedriger ist, wie das des Natriums.

2) Die Atomgewichte der electronegativen und electropositiven Reihen liefern mit wenigen Ausnahmen von Abstufung zu Abstufung gleiche Differenzen. Die Differenzzahlen der einzelnen Reihen schwanken zwischen 16 und 24. Sie lassen sich nach der Formel $\left(B - \frac{a}{2}\right) : d$ berechnen. In dieser Formel bedeutet B das Atomgewicht eines beliebigen Elementes der Reihe, a das Atomgewicht des Grundelementes der Gruppe und d die Abstufung.

Es soll z. B. die Differenzzahl der Chromreihe vom Molybdän aus berechnet werden. B ist in diesem Falle $= 96$, $\frac{a}{2} = 8$, $d = 4$.

Die gesuchte Differenzzahl ist demnach $= (96 - 8) : 4 = 22$. Die Differenzzahl der Siliciumreihe vom Tantal aus berechnet ist $= (182 - 6) : 8 = 22$.

3) Bei den intermediären Reihen concurriren die Differenzzahlen der electronegativen und electropositiven Reihe der Gruppe. l, m, n der Differenzzahlen bedeuten bestimmte Coefficienten, welche jedoch stets ganze Zahlen sind. In einzelnen Fällen haben sie die Bedeutung $= 0$, wie sich aus einer Zusammenstellung der Atomgewichte der Stickstoff-, Beryllium- und Lithiumgruppe ergibt (s. Tabelle I unten).

4) Das Atomgewicht eines (bekannten oder unbekannten) Elementes lässt sich mit Hilfe der Formel $\frac{a}{2} + dx$ berechnen. In dieser

Tabelle I.

	Grundelemente.	1. Abstufung.	2. Abstufung.	3. Abstufung.	4. Abstufung.	5. Abstufung.	6. Abstufung.	7. Abstufung.	8. Abstufung.	9. Abstufung.	10. Abstufung.	Differenzzahlen.
1. Gr. Sauerstoffgruppe.												
Electronegative Reihe	—	S 32	—	—	—	Te 128	—	—	—	—	—	24
Intermediäre „	O 16	—	—	Se 78	—	—	—	—	—	—	—	124 + m 22
Electropositive „	—	—	Cr 52	—	Mo 96	—	—	—	W 184	—	—	22
2. Gr. Fluorgruppe . . .	F 19	Cl 35,5	—	Br 80	—	J 127	—	—	—	—	—	—
3. Gr. Stickstoffgruppe.												
Electronegative Reihe	—	P 31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24
Intermediäre „	N 14	—	—	As 75	—	Sb 122	—	—	—	Bi 208	—	124 + m 22 + n 7
Electropositive „	—	—	Vd 51	—	—	—	—	—	—	—	—	22
4. Gr. Borgruppe	B 11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5. Gr. Kohlenstoffgruppe.												
Electronegative Reihe	—	Si 28	Ti 50	—	Nb 94	—	—	—	Ta 182	—	—	22
Intermediäre „	C 12	—	—	—	—	Sn 118	—	—	—	—	Th 232	122 + m 21 + n 6
Electropositive „	—	—	—	—	Zr 90	—	—	—	—	—	—	21
6. Gr. Wasserstoffgruppe	H 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7. Gr. Berylliumgruppe.												
Electronegative Reihe	—	Al 27,3	—	Co 58,7	—	Ru 104	—	—	—	Os 199,3	—	18 + n 4,66
Intermediäre Reihen	Be 9,33	—	—	Ni 58,7	La 90,6	Rh 104	—	—	—	Ir 198	—	118 + m 16 + n 4,66
		—	—	Fe 56	Di 93,3	Pd 106,6	Ur 120	—	—	Pt 197,3	—	
		—	—	Mn 54,7	Ce 91,3	—	—	—	—	—	—	
Electropositive Reihe	—	—	—	Yt 62	—	E 112,6	—	—	—	—	—	16 + n 4,66
Electronegative Reihen	—	—	—	Cu 63,3	—	Ag 107,8	—	—	—	Au 196,8	—	17 + n 1,75
		—	—	Zn 65	—	—	—	—	—	—	—	17 + 3,5
		—	—	Jn 75,5	—	Cd 112	—	—	—	Hg 200	—	—
8. Gr. Lithiumgruppe.												
Intermediäre Reihe . .	Li 7	—	Ca 40	—	Sr 88	—	—	Ba 137	—	Pb 206,5	—	117 + m 16 + n 3,5
Electropositive „ . .	—	Na 23	K 39	—	Rb 85	—	—	Cs 133	—	Tl 203,5	—	16 + n 3,5.

$$N = 7.2 = 14$$

$$P = 7 + 24 = 31$$

$$As = 7 + 24 + 22.2 = 75$$

$$Sb = 7.4 + 24.3 + 22 = 122$$

$$Bi = 7.4 + 24.2 + 22.6 = 208$$

$$Vd = 7 + 22.2 = 51$$

$$Be = 4,66.2 = 9.33$$

$$Al = 4,66.2 + 18 = 27.3$$

$$Co = 4,66 + 18.3 = 58.7$$

$$Ru = 4,66.3 + 18.5 = 104$$

$$Os = 4,66.8 + 18.9 = 199.3$$

$$Ni = 4,66 + 18.3 = 58.7$$

$$La = 4,66.4 + 18.4 = 90.6$$

$$Rh = 4,66.3 + 18.5 = 104$$

$$Ir = 4,66.9 + 18.6 + 16.3 = 198$$

$$Fe = 4,66.12 = 56$$

$$Di = 4,66.5 + 18.3 + 16 = 93.3$$

$$Pd = 4,66.4 + 18.4 + 16 = 106.6$$

$$Ur = 4,66.3 + 18.5 + 16 = 120$$

$$Pt = 4,66.8 + 18.8 + 16 = 197.3$$

$$Mn = 4,66 + 18 + 16.2 = 54.7$$

$$Ce = 4,66.5 + 18.2 + 16.2 = 91.3$$

$$Yt = 4,66.3 + 16.3 = 62$$

$$E = 4,66.7 + 16.5 = 112.6$$

$$Li = 1,75.4 \text{ oder } 3,5.2 = 7$$

$$Cu = 1,75.7 + 17.3 = 63.3$$

$$Ag = 1,75.13 + 17.5 = 107.8$$

$$Au = 1,75.25 + 17.9 = 196.8$$

$$Mg = 3,5.2 + 17 = 24$$

$$Zn = 3,5.4 + 17.3 = 65$$

$$In = 3,5.7 + 17.3 = 75.5$$

$$Cd = 3,5.8 + 17.4 + 16 = 112$$

$$Hg = 3,5.14 + 17.7 + 16.2 = 200$$

$$Ca = 3,5.2 + 17 + 16 = 40$$

$$Sr = 3,5.6 + 17.3 + 16 = 88$$

$$Ba = 3,5.6 + 17.4 + 16.3 = 137$$

$$Pb = 3,5.17 + 17.3 + 16.6 = 206.5$$

$$Na = 3,5.2 + 16 = 23$$

$$K = 3,5.2 + 16.2 = 39$$

$$Rb = 3,5.6 + 16.4 = 85$$

$$Cs = 3,5.6 + 16.7 = 133$$

$$Tl = 3,5.17 + 16.9 = 203.5$$

Formel bedeutet a das Atomgewicht des Grundelementes, d die Abstufung und x die Differenzzahl der Reihe.

Es soll z. B. das Atomgewicht des Titans berechnet werden.

$\frac{a}{2}$ ist in diesem Falle $= 6$, $d = 2$, $x = 22$. Das Atomgewicht des Titans ist daher $6 + 2 \cdot 22 = 50$. Das Atomgewicht des Zinks ist $= 3,5 + 3 \cdot (3,5 + 17) = 65$.

5) Bor und die Elemente der Fluorgruppe sind als Mittelglieder benachbarter Gruppen zu betrachten. Bor bildet den Uebergang von der Kohlenstoff- zur Stickstoffgruppe, Fluor von der Stickstoff- zur Sauerstoffgruppe.

Um die Regelmässigkeiten in den Atomgewichtsabständen und die Wandlung der Eigenschaften der Elemente innerhalb einer Gruppe zu erklären, kann man annehmen, dass die Elemente je einer Gruppe Combinationen dreier Urelemente sind, deren Atomgewichte durch das halbe Atomgewicht des Grundelementes und durch die beiden Differenzzahlen der Gruppe ausgedrückt werden, und dass sich in diesen Combinationen, ähnlich wie dies bei verschiedenen Metalllegierungen der Fall ist, einzelne Eigenschaften der sie zusammensetzenden Urelemente wieder finden. Die Möglichkeit, wie in solcher Weise Atomcomplexe von kräftig hervortretender electrochemischer Thätigkeit, den positiven und negativen Grundstoffen vergleichbar, entstehen können, will ich kurz andeuten. Das Atomgewicht irgend eines chemischen Elementes ist nach der soeben erörterten Ansicht $= A b + E c + J d$, in welcher Formel A, E, J die Atomgewichte, b, c, d die Anzahl der in einem solchen Atomcomplexe enthaltenen Atome der Urelemente ausdrücken. Es sei z. B. $A = 6$, $E = 21$, $J = 22$, so ist die Zusammensetzung der Elemente der Kohlenstoffgruppe folgende:

$$\begin{array}{lll}
 C = A_2 & & \\
 Zr = A + E_4 & Sn = A_2 + E_4 + J & Si = A + J \\
 & Th = A_3 + E_6 + J_4 & Ti = A + J_2 \\
 & & Nb = A + J_4 \\
 & & Ta = A + J_8
 \end{array}$$

Nach Analogien dürfen wir annehmen, dass die beiden Atome A , welche das Kohlenstoffatom der Chemiker (Atomgewicht $= 12$) bilden, zu einander in einem bestimmten Gegensatze stehen, den wir mit $+1$ und -1 bezeichnen wollen. Verbindet sich das positive Kohlenstoffatom $= A\alpha$ mit 1, 2, 3 . . . Atomen eines negativen Elementes, so wird durch den Eintritt eines jeden Atoms dieses Elementes in die Verbindung, der electropositive Charakter derselben verringert werden. Umgekehrt wird, wenn sich das negative Kohlenstoffhalbatom $= A\beta$ mit einem positiven Elemente verbindet, mit jedem neuen

Zuwachs von letzterem der electronegative Charakter des Atomcomplexes schwächer werden. Angenommen, es sei

E ein positives Element, dessen Polarität = + 1,

J ein negatives " " " " " = - $\frac{1}{10}$,

und es verbinde sich E mit $A\beta$, J mit $A\alpha$, so ist die Polarität der nachstehenden Atomcombinationen folgende:

$$\begin{array}{lcl}
 C = \left. \begin{array}{l} A\alpha = +1 \\ A\beta = -1 \end{array} \right\} = \pm 0 & \text{Sn} = \left. \begin{array}{l} A\beta_2 = -1.2 \\ E_4 = +1.4 \end{array} \right\} = +1\frac{2}{10} \\
 Ta = \left. \begin{array}{l} A\alpha = +1 \\ J_8 = -\frac{1}{10} \cdot 8 \end{array} \right\} = +1\frac{2}{10} & & \\
 Nb = \left. \begin{array}{l} A\alpha = +1 \\ J_4 = -\frac{1}{10} \cdot 4 \end{array} \right\} = +1\frac{6}{10} & \text{Th} = \left. \begin{array}{l} A\beta_3 = -1.3 \\ E_6 = +1.6 \end{array} \right\} = +2\frac{6}{10} \\
 Ti = \left. \begin{array}{l} A\alpha = +1 \\ J_2 = -\frac{1}{10} \cdot 2 \end{array} \right\} = +1\frac{8}{10} & \text{Zr} = \left. \begin{array}{l} A\beta = -1 \\ E_4 = +1.4 \end{array} \right\} = +3 \\
 Si = \left. \begin{array}{l} A\alpha = +1 \\ J = -\frac{1}{10} \end{array} \right\} = +1\frac{9}{10} & &
 \end{array}$$

In der That entspricht die Wirklichkeit dieser Voraussetzung. Sämmtliche Elemente der Kohlenstoffgruppe sind dem Kohlenstoff gegenüber electropositiv und die berechnete Polarität der einzelnen Elemente dürfte dem thatsächlichen electrochemischen Verhalten derselben ziemlich genau entsprechen.

Die Zusammensetzung jener Elemente, welche oben als Mittglieder zweier benachbarter Gruppen bezeichnet wurden, ist nach dieser Ansicht (die Atome der Urelemente selbst wieder als theilbar betrachtet) folgende:

$$B = \frac{A_2 + E_3}{3}, \text{ wobei } A = 6, E = 7.$$

$$Fl = \frac{A_3 + E_2}{2}$$

$$Cl = \frac{A_5 + E_2 + J_4}{4}; A = 8, E = 7, J = 22.$$

$$Br = A + E_4 + J_2$$

$$I = A_4 + E + J_4$$

Mag der Versuch, die Constitution der Atome der bis jetzt unzerlegten Elemente in solcher Weise zu erschliessen, immerhin gewagt erscheinen, so dürfte es doch keinem Zweifel unterliegen, dass die angeführten Regelmässigkeiten nicht zufällige sind, sondern dass denselben ein allgemeines Gesetz zu Grunde liegt.

471. R. S. Dale und C. Schorlemmer: Ueber das Aurin.

(Eingegangen am 26. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Kolbe und Schmitt erhielten 1861 durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure einen rothen Farbstoff,