

350. A. Werner: Zur periodischen Anordnung der Elemente.

(Eingegangen am 25. April 1905.)

In No. 6, Seite 1386, hat Hr. R. Abegg versucht, Gründe zusammenzustellen, welche gegen die von mir vorgeschlagene und ähnliche Anordnungen der Elemente, jedoch für das periodische System mit sogenannten Nebenfamilien sprechen sollen. Er scheint aber empfunden zu haben, dass ihm dies nicht in befriedigender Weise möglich war, denn der Schlusssatz, »meine von Hrn. Werner's abweichende Ansicht bezüglich der Anordnung des periodischen Systems ist in letzter Linie wohl Geschmacksache«, deutet darauf hin, dass er seinen Darlegungen keine grosse Beweiskraft beimisst. Aber selbst von den wenigen, von Hrn. Abegg angeführten Gründen, welche für die Systeme mit Nebengruppen sprechen sollen, sind, wie ich zeigen werde, einzelne sehr zweifelhafter Natur und andere in der mitgetheilten Form ganz unhaltbar.

Hr. Abegg hält alle Bestrebungen, Haupt- und Neben-Gruppen zu trennen, für eine Aufopferung eines Grundgedankens des periodischen Systems, dass nämlich nach einer gleichen Zahl von Elementen periodisch analoge Eigenschaften auftreten. Diese Ansicht ist nur beschränkt richtig, und zwar, weil die neue Anordnung das Wiederauftreten analoger Eigenschaften in den Perioden gleicher Ordnung ebenso klar, ja vielleicht noch besser, zum Ausdruck bringt als das System mit Nebenfamilien. Nur in der Beziehung unterscheidet sich die neue Anordnung von den üblichen Systemen, dass sie die Annahme macht, Perioden von gleicher Elementenzahl treten nur paarweise auf, während die gewöhnliche Anordnung sämtlichen Perioden die gleiche Anzahl von Elementen zuzuweisen sucht. Da dies aber ungezwungen nicht möglich ist, so sieht man sich genöthigt, drei Elemente der sogenannten achten Nebengruppe in einem Symbol zusammenzufassen und in der Cäsiumperiode vielleicht fünfzehn verschiedenen Erdmetallen nur einen einzigen Platz anzuweisen, ganz abgesehen davon, dass man den Wasserstoff und das Helium entweder aus dem System weglassen, oder annehmen muss, dass noch sechs Elemente in ihrer Periode fehlen — eine Hypothese, die, unter Berücksichtigung des Verhältnisses der Atomgewichte dieser Elemente, undiscutirbar erscheint. Aber alle diese Unzukömmlichkeiten, welche das Princip der stetigen periodischen Wiederkehr der Eigenschaften nach einer gleichen Anzahl von Elementen zur Folge hat, würde man gewiss gerne in den Kauf nehmen, wenn das Princip als treffender Ausdruck der Thatsachen betrachtet werden könnte. Dem ist aber nicht so, denn orientiren wir uns über die Eigenschaften der Elemente, welche periodisch von acht zu acht Elementen wiederkehren, so erkennen wir sehr bald,

dass mit Ausnahme einer einzigen, der Maximalvalenz für Sauerstoff, überhaupt keine solchen Eigenschaften zu finden sind. In der That, weder das Atomvolumen, noch der elektrochemische Charakter, noch der Schmelzpunkt, Siedepunkt u. s. w., noch das chemische Verhalten der Elemente weisen eine solche Periodicität auf, wie sich ja in klarer Weise durch die Betrachtung der Atomvolumencurve und durch Berücksichtigung der bekannten Gesetzmässigkeit, dass die Eigenschaften der Elemente in inniger Beziehung zu ihrer Stellung auf der Atomvolumencurve stehen, ergibt. Aber selbst die Periodicität in der Maximalvalenz der Elemente für Sauerstoff, welche immer wieder hervorgehoben wird, gilt ja doch in der sogenannten achten Gruppe nur für Ruthenium und Osmium, ist aber für sämtliche anderen Elemente derselben eine unbewiesene Hypothese, und dass in der Cäsiumperiode bei den seltenen Erden kein regelmässiger Valenzwechsel bis zur Achtwerthigkeit eintritt, kann heute schon als sicher nachgewiesen gelten. Uebrigens ist nicht zu vergessen, dass die gewiss nicht zu vernachlässigende Regelmässigkeit im Valenzwechsel der Elemente für Sauerstoff durch die Auffindung siebenwerthiger Chromverbindungen ($\text{O}_3\text{Cr}^{\text{VII}}.\text{O}.\text{OMe}$) durch O. F. Wiede¹⁾ auch schon eine Ausnahme erfahren hat, mit der sich die Anhänger der Achterperioden werden abfinden müssen. Die Bestrebungen, Perioden verschiedener Länge zu construiren, sind also nicht, wie Hr. Abegg glaubt, wohl wesentlich dem Wunsch entsprungen, die vielfach sehr gezwungen scheinenden Analogien zwischen den Angehörigen der Haupt- und Neben-Gruppen verleugnen zu können, sondern vielmehr dem Wunsche, die periodischen Aenderungen der Haupteigenschaften der Elemente in möglichst ungezwungener Weise darzustellen, was die Systeme mit Achterperioden nicht im Stande sind.

Gegen die Trennung der Haupt- und Neben-Gruppen, also die Aufstellung längerer Perioden, sprechen aber nun nach Hrn. Abegg folgende Gründe. Er findet es zunächst unbefriedigend, auf solche Weise Elemente, wie Be, Mg, entweder von Ca, Sr, Ba oder von Zn, Cd, Hg gewaltsam zu entfernen. — In welchen anderen Eigenschaften als der Zweierwerthigkeit jedoch Ca, Sr, Ba (eine Art zweierwerthiger Alkalielemente) dem Beryllium und Magnesium (eine Art zweierwerthiger Aluminiumelemente) entsprechen, kann ich nicht einsehen; ja ich glaube sogar, dass mehr Analogien zwischen den Verbindungen des zweierwerthigen Eisens und denen des Magnesiums einerseits und den Verbindungen des Bleies und der Alkalierden andererseits bestehen,

¹⁾ Diese Berichte 30, 2178 [1897] und K. A. Hofmann u. H. Hiendlmaier, diese Berichte 37, 1663 [1904].

als zwischen den Verbindungen von Be, Mg und Ca, Sr und Ba. Könnte man unter diesen Umständen nicht eher von einem gewaltsamen Zusammenstellen von Elementen als von einem gewaltsamen Entfernen derselben sprechen?

Als ausschlaggebendes Moment gegen die Trennung von Haupt- und Neben-Gruppen erscheint Hrn. Abegg die Gesetzmässigkeit, dass die Unterschiede zwischen Haupt- und Neben-Gruppen, die in der vierten Gruppe so geringe seien, dass man kaum entscheiden könne, ob die Reihe C, Si sich in Ti, Zr, Ce, Th oder Ge, Sn, Pb fortsetze, nach den äusseren Gruppen so zunehmen, dass in der 1. Gruppe die sehr unedeln Alkalien mit den sehr edeln Metallen Cu, Ag, Au und in der 7. Gruppe die elektronegativsten Elemente, die Halogene, mit dem sehr positiven Mangan als Haupt- und Neben-Gruppe zusammenfallen. Dass eine solche sich superponirende Gesetzmässigkeit für das gewöhnliche periodische System sprechen würde, muss ich nun bezweifeln, denn das System soll doch dazu dienen, durch die Uebereinstimmung in den Eigenschaften die nahe Verwandtschaft der in derselben Gruppe stehenden Elemente darzuthun, und nicht dazu, Elemente von möglichst verschiedenem Charakter in dieselbe Gruppe einzureihen. Aber diese scheinbare Regelmässigkeit besteht nicht einmal in dem Maasse, wie Hr. Abegg glaubt, denn die am Schluss seiner Abhandlung noch einmal aufgestellte Behauptung: »nach der Mitte zu wird gemäss den verschwindenden Unterschieden zwischen Haupt- und Neben-Gruppen auch die Zugehörigkeit der beiden Anfangsglieder weniger deutlich«, entspricht den Thatsachen nicht. Dass Hr. Abegg zu dieser von ihm so stark betonten Ansicht gekommen ist, kann ich nur dadurch erklären, dass er von den Verbindungen der betreffenden Elemente nur die den höchsten Valenzstufen entsprechenden, und von diesen nur die Oxyde und eventuell die Halogenide im Auge hatte.

Dass aber Verbindungen dieser höchsten Valenzstufen, weil die Elemente in denselben sehr oft als Complexbildner auftreten und dadurch zu zahlreichen Isomorphieerscheinungen mit Verbindungen anderer Elemente von gleicher Werthigkeitsstufe Anlass geben, und weil in ihnen auch die Natur der anderen Elemente mehr in den Vordergrund tritt, sich zum Nachweis des speciellen Charakters der Elemente nicht eignen, ist durch die Untersuchungen des letzten Jahrzehnts so oft nachgewiesen worden, dass eine weitere Ausführung überflüssig erscheint. Sehen wir aber von diesen, zur speciellen Kennzeichnung der Elemente ungeeigneten Verbindungen ab, so werden wir die Frage, ob Ge, Sn und Pb, oder Ti und Zr als Homologe von C und Si anzusehen sind, ohne jegliche Schwierigkeit und in unzweideutiger Weise beantworten können. Germanium bildet Ger-

maniumwasserstoff¹⁾, welcher dem Methan und Silicomethan entspricht, ferner geben Zinn und Blei bekanntlich Alkylverbindungen. Das sind Eigenschaften, welche weder dem Titan noch dem Zirkon zukommen und die wahre Homologie von Germanium, Zinn und Blei zu Kohlenstoff und Silicium in klarer Weise zeigen. In Beziehung dazu steht auch die von A. Hantzsch²⁾ hervorgehobene Tautomerie von Germano-, Stanno- und Plumbo-Hydroxyd und die von P. Pfeiffer³⁾ untersuchte Eigenschaft des Stannohydroxyds, in alkalischer Lösung durch Einwirkung von Alkylhalogeniden in Stannonsäuren überzugehen, wodurch ihre Analogie zur arsenigen und schwefligen Säure in den Vordergrund tritt. Germanium und Zinn zeigen als wirkliche Homologe des Kohlenstoffs und Siliciums, genau wie Arsen und Antimon als wirkliche Homologe von Stickstoff und Phosphor, eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Sulfosalzen, welche Eigenschaft dem Titan und Zirkon ebenfalls abgeht, und betrachten wir endlich die Verbindungen des dreiwertigen Titans, so erkennen wir, dass sich dieselben durch ihre Eigenschaften vollständig denjenigen des dreiwertigen Vanadins und Chroms (Chloride, Sulfate, Alaune) anschliessen, sodass kein Zweifel darüber bestehen kann, dass Titan und Zirkon nicht die natürlichen Homologen des Kohlenstoffs und Siliciums sein können. Zum Schluss könnte man sogar noch anführen, dass bekanntlich kein Element der sogenannten Hauptgruppen des gewöhnlichen Systems gefärbte Ionen (oder besser Hydrationen) zu bilden vermag, während diese Eigenschaft zahlreichen Elementen der sogenannten Nebengruppen und unter diesen auch dem Titan zukommt.

Wir kommen also entgegen Hrn. Abegg zum Schluss, dass eine Verwandtschaft der Elemente der sogenannten vierten Haupt- und Neben-Gruppe gar nicht besteht, sondern dass sich ihre Beziehungen, wie in so vielen anderen Fällen, auf die in Folge der gleichen Werthigkeitsstufe auftretenden Isomorphieerscheinungen beschränken. Wenn man aber diese für Verwandtschaften zwischen Elementen als bestimmend ansehen wollte, so müsste man die seltenen Erden und das Wismuth, die in ihren Magnesiumdoppelnitraten isomorph sind, und Platin, Blei und Antimon, die in den Verbindungen $(MeX_6)_2$ Isomorphie zeigen, ferner Eisen, Mangan und Magnesium, welche isomorphe Doppelsulfate bilden, und Aluminium, Kobalt, Rhodium, Iridium und Ruthenium, wegen ihrer isomorphen Alaune, u. s. w., ebenfalls in gleiche Gruppen zusammenstellen. Die Isomorphie von Salzen deutet eben nur einen analogen Molekülbau der Verbindungen

¹⁾ E. Vögelen, Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 325 [1902].

²⁾ A. Hantzsch, Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 289 [1902].

³⁾ Diese Berichte 35, 3303 [1902].

an, der übrigens sogar von der Valenz des Centralelementes unabhängig sein kann, wie die zahlreichen Isomorphieerscheinungen zwischen Fluoro- und Oxyfluoro-Salzen beweisen. Ebenso scharf wie in der vierten Gruppe lässt sich auf Grund der Eigenschaften der Elemente auch in den anderen Elementengruppen des üblichen periodischen Systems feststellen, welche Elemente zusammengehören und welche auf Grund ihrer gleichen Werthigkeit und der Isomorphieerscheinungen ihrer Verbindungen eine scheinbare Verwandtschaft vortäuschen. Damit fällt aber die Berechtigung, die letzteren Elemente den ersteren als Nebengruppen anzuhängen, dahin, und die Grundlage, auf der Hr. Abegg seinen Beweis für die Zusammengehörigkeit der Edelgase zur Eisengruppe aufzubauen sucht, erweist sich somit als unhaltbar. Dass alles, was Hr. Abegg über die vermittelnde Stellung der Edelgase zwischen den Halogen- und den Alkali-Elementen und über diejenige der Elemente der Eisengruppe zwischen Kupfer und Mangan sagt, in meiner Anordnung mindestens ebenso klar zur Geltung kommt, als in derjenigen mit Nebengruppen, ist auf den ersten Blick ersichtlich, und wenn Hr. Abegg in seinem Schema ohne weiteres die Elemente der Eisengruppe als achtwertig bezeichnet, so ist dies, wie schon erwähnt, eine für die Mehrzahl dieser Elemente noch in keiner Weise experimentell begründete Hypothese, die um so weniger als Argument für eine systematische Anordnung der-ebenen verwendet werden sollte, als wir heute noch weit davon entfernt sind, die Frage beantworten zu können, ob das Centralatom eines nach dem Schema: $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Me} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ gebauten Moleküls wirklich achtwertig ist oder nicht.

Wenn endlich Hr. Abegg seine Ansicht noch durch einen aus dem Jahre 1884 datirten Ausspruch Lothar Meyer's zu unterstützen sucht, so kann ich diesem Ausspruch, trotzdem ich, wie Jeder, die Verdienste Lothar Meyer's um die Entwicklung des Periodischen Systems in vollem Maasse würdige, keine Bedeutung zuerkennen. Weiss denn Hr. Abegg, wie sich Lothar Meyer, dem wir die Atomvolumencurve verdanken, heute äussern würde, nachdem die Chemie der seltenen Erden und zahlreicher anderer Elemente eine so grosse Bereicherung erfahren hat?

Aus den soeben entwickelten Gründen komme ich also zum Schluss, dass man allerdings nicht, wie Hr. Abegg sich ausdrückt, die Perioden des Systems, wenn man will, doppelt oder mehrfach so lang als 8 wählen dürfe, sondern dass man die in der Natur der Elemente begründeten und durch die Atomvolumencurve in scharfen Umrissen gekennzeichneten Perioden als Grundlagen des Systems wählen muss. Dass man dann zu einer klareren Erkenntniss der

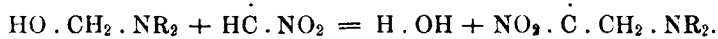
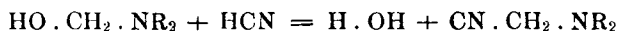
gesetzmässigen Beziehungen der Elemente gelangt, als bei Wahl der kurzen 8-Periode, welche dieselben nur in unklarer Form erkennen lässt und eine grosse Anzahl von Elementen nicht in zweckentsprechender Weise einzuordnen gestattet, glaube ich nachgewiesen zu haben.

Zürich, Universitätslaboratorium, April 1905.

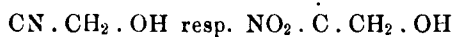
351. Louis Henry: Ueber die Condensation von Nitromethan mit Derivaten des alkylirten Amino-methylalkohols.

(Eingegangen am 1. Mai 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Vor etwa 10 Jahren war ich eifrig damit beschäftigt, auf experimentellem Wege festzustellen, welche Aenderungen die Natur des Alkoholradicals OH durch andere benachbarte Radicale oder Atomgruppen erfährt. Ich habe die Condensation von Nitroparaffinen mit den alkylirten Derivaten des noch unbekannten Aminomethylalkohols $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ¹⁾ untersucht und dabei festgestellt, dass Nitroparaffine und auch Cyanwasserstoff, die beide mit dem Methylalkohol selbst nicht in Reaction treten, leicht eine doppelte Umsetzung mit seinen Substitutionsproducten eingehen und dabei Condensationsproducte liefern, die durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden sind:



Insbesondere habe ich die Reactionen des Piperidinomethanols (*N*-Oxy-methyl-Piperidins) $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$ untersucht, welches das erste Einwirkungsproduct des Piperidins auf Formaldehyd darstellt. Diese Verbindung verhält sich wie der Formaldehyd selbst, der ja in seiner wasserhaltigen Form (als Dioxymethan $\text{CH}_2(\text{OH})_2$) ebenfalls mit Blausäure und Nitromethan unter Bildung der Verbindungen



in Reaction tritt. Ja man braucht hier nicht einmal ein alkalisches Condensationsmittel hinzuzufügen, da die alkylirten Aminoalkohole selbst basisch genug sind.

¹⁾ Erhältlich durch Einwirkung von Formaldehyd auf primäre und secundäre Amine.