

Im Falle 1 (Tonzusatz) treten folgende Schwankungen auf:

SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
24,08—29,31	32,43—44,89	28,67—38,01	0—6,95

Im Falle 2 liegen die Verhältnisse wie nachstehend angegeben:

SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
17,49—34,82	20,2—33,9	37,52—50,46	0,94—6,48

Selbstverständlich lassen sich an Stelle der Steinkohle saure Braunkohlenaschen, wie schon erwähnt, verwenden. Diese Gemische lassen sich bei genügendem Brennstoffgehalt mit Leichtigkeit ohne jeglichen Zusatz in der Kohlenstaubfeuerung verarbeiten.

B. Die Gewinnung von Zement und Schwefelsäure sei an einigen mitteldeutschen Braunkohlenaschen gezeigt. Es soll geschmolzener Zement und Schwefelsäure gewonnen werden. Hierzu ist es erforderlich, eine basische und eine saure Schlacke zu verwenden.

1. Basische Schlacke	2. Saure Schlacke
SiO <sub>2</sub> 13,41	37,37
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 11,64	29,83
CaO 45,66	16,21
MgO 3,7	3,77
SO <sub>3</sub> 25,95	12,82

Der Zement hätte dann folgende Zusammensetzung:

SiO <sub>2</sub> 21,51	Die Mischung bestand aus 100 Teilen basischer und 15 Teilen saurer Schlacke. Es werden dabei gewonnen
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 18,09	31,66% Schwefelsäure.
CaO 53,82	
MgO 4,66	
SO <sub>3</sub> 2,02	

SiO<sub>2</sub>: CaO + MgO = 2,79. Wirkungsgrad 79,99%.

2. Beispiel.

1. Basische Schlacke	2. Saure Schlacke
SiO <sub>2</sub> 10,12	37,37
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 9,09	29,83
CaO 45,98	16,21
MgO 4,39	3,77
SO <sub>3</sub> 30,52	12,82

Der Zement hätte dann folgende Zusammensetzung:

SiO <sub>2</sub> 21,15	Die Mischung bestand aus 100 Teilen basischer Schlacke und 30,68 Teilen saurer Asche. Es werden dabei gewonnen 35,24 Schwefelsäure. Der Zement ist wegen eines hohen SO <sub>3</sub> -Gehaltes zu beanstanden.
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 17,89	
CaO 49,97	
MgO 5,44	
SO <sub>3</sub> 5,55	

SiO<sub>2</sub>: CaO + MgO = 2,72.

Fügt man nun aber 6,17 Teile Kieselgur (5,65% SiO<sub>2</sub>) und 31,63 Kreide hinzu, würde folgender Zement erhalten:

SiO <sub>2</sub> 22,98	Verhältnis von SiO <sub>2</sub> : CaO + MgO = 2,79 Schwefelsäure-
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15,39	ausbeute 42% auf Zement berechnet. Wirkungsgrad
CaO 57,8	des Zementes 84,61.
MgO 3,83	

Wollen wir aus den drei Rohmaterialien Traß herstellen, sind die Mischungen folgendermaßen:

Fall 1. 100 Teile basische Schlacken werden mit 46,33 saurer Asche-gemischt.

Es resultiert ein Traß folgender Zusammensetzung:

SiO <sub>2</sub> 26,69	
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 22,19	Es wurden gewonnen 26,69% Schwefelsäure.
CaO 46,31	
MgO 4,81	

Fall 2. 100 Teile basische Asche werden mit 57,04% Teilen saurer Schlacke gemischt. Es resultiert dann ein Traß folgender Zusammensetzung:

SiO <sub>2</sub> 27,44	
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 21,55	Es würden 24,72% Schwefelsäure gewonnen.
CaO 45,6	
MgO 5,41	

Beispiele für saure Aschen nach C u. D dürften sich erübrigen, da sie analog durchgeführt werden. Am empfehlenswertesten ist eine Verarbeitung von sauren und basischen Aschen in richtiger Mischung, was besonders vorteilhaft ist, da es sich dann um Komponenten handelt, die das gleiche Litergewicht haben, eine Entmischung ist dann ausgeschlossen.

Für Punkt E seien folgende Beispiele angeführt. Verwendung findet ein sehr fein gemahlene ausländisches Rohphosphat. Weitere Bedingung ist, daß das Gemisch geschmolzen wird, da sonst ein Aufschluß der Phosphorsäure nicht bewirkt wird. Eine bloße Sinterung genügt nicht.

1. Rohphosphat 2. Braunkohlenasche (rheinisch)

SiO <sub>2</sub> 13,57	1,59
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 9,05	18,72
CaO 37,18	24,4
MgO 0,79	3,38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 24,66	—

Zusammensetzung des Düngemittels:

SiO <sub>2</sub> 11,31	
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20,71	Die Mischung war aus gleichen Teilen Phosphat und Braunkohlen, Asche, zusammengesetzt.
CaO 46,4	
MgO 3,19	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 18,39	

Es kann aber auch mit einem Teil Phosphat und zwei Teilen Asche gearbeitet werden.

Hierdurch wird der Phosphorgehalt allerdings auf etwa 12% herabgedrückt, bleibt aber immer noch in den Grenzen des Rhenaniaphosphats. Der Vorteil ist aber, daß eine ganz erheblich geringere Zufuhr von Frischbrennstoff erforderlich ist, und die Produktion erheblich verbilligt wird. Die Zusammensetzung des Produktes ist dann folgende:

SiO <sub>2</sub> 8,57%
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 23,78%
CaO 51,43%
MgO 3,6%
SiO <sub>2</sub> 12,62%

Von Phosphorsäure und Kieselsäure wird in beiden Fällen nicht der gesamte Kalk gebunden. Es müßte demnach das Brenngut, wenn es gesintert wäre, stark treiben. Dieses ist aber bei Schmelzung ausgeschlossen. Es dürfte der freie Kalk durch die Schmelzung an Tonerde und Eisen gebunden sein. Beim Rhenaniaphosphat dagegen wird sämtlicher Kalk an Kieselsäure gebunden, so daß das Produkt auch bei Sinterung nicht treiben kann. Interessant ist in dieser Beziehung die Durchrechnung von Thomasmehlanalysen. Diese weisen in der Regel freien Kalk auf, der weder von Phosphorsäure noch von Kieselsäure abgesättigt wird, und trotzdem treiben diese Produkte nicht, wie es eigentlich nach den Erfahrungen der Zementindustrie hätte erfolgen müssen. Es erhellt hieraus am besten, daß zwischen einem gesinterten und geschmolzenen Produkt im chemischen Aufbau ein wesentlicher Unterschied besteht.

Sämtliche Produkte erreichen den Gehalt der Rhenaniaphosphate an Phosphorsäure, sind aber erheblich billiger herzustellen. Es dürfte sich, wie schon gesagt, empfehlen, die mageren Mischungen zu nehmen, da hierdurch besonders an Brennstoff gespart wird. Die Vorteile der neuen Herstellung sind einleuchtend:

1. Geringer Brennstoffverbrauch.
2. Geringere Aufbereitungskosten.
3. Nutzbarmachung des Brennstoffs zur Dampferzeugung.

Diese meine Ausführungen zeigen, daß die Kohlenstaubfeuerung ein idealer Apparat zur Erzeugung von

1. Geschmolzenem Zementklinker,
2. Schwefelsäure,
3. Traß,
4. Phosphatdünger

ist. Hierdurch wird die Herstellung dieser Produkte durchschlagend verbilligt, was im Interesse der Verbraucherschaft liegt. Außerdem kommt noch eine wesentliche Frachtersparnis hinzu, und die Braunkohle erhält als wirtschaftlicher Faktor eine ganz besondere Bedeutung.

Es soll allerdings nicht verschwiegen werden, daß bei der Kohlenstaubfeuerung noch ein Mangel zu überwinden ist, nämlich die Erzeugung eines feuerfesten Steines, der den dort auftretenden Temperaturen standhält. Bisher hat in der Kohlenstaubfeuerung jegliches feuerfeste Material bei höherer Beanspruchung versagt, vor allen Dingen, wenn es sich um basische Aschen handelt.

Ich war nun bestrebt, gemeinsam mit einem erfahrenen Feuerungstechniker einen geeigneten Stein herzustellen. Die Vorversuche haben ergeben, daß der beschrittene Weg der richtige ist. Bestätigen nun weitere größere Versuche die Vorversuche, so dürfte auch diese Frage gelöst sein

[A. 87.]

## Über die heutige Schreibweise des periodischen Systems der Elemente.

Von Prof. Dr. FRITZ PANETH, Berlin.

(Eingeg. 6./6. 1923)

Die Bohrsche Theorie des Atombaus, deren hoher Wahrheitsgehalt dem Physiker schon seit Jahren wegen ihrer unvergleichlichen Leistungen auf spektroskopischem Gebiet gewiß war, hat bekanntlich vor kurzem auch zu einem großen chemischen Erfolge geführt: Die

Entdeckung des Elementes 72 durch Coster und v. Hevesy im Institut für theoretische Physik in Kopenhagen bezeichnet weithin sichtbar die Forschungsstätte, nach der auch der Chemiker seine Untersuchungen — soweit sie die Grundlagen seiner Wissenschaft betreffen — orientieren muß. Ich komme darum gern einer Aufforderung der Schriftleitung dieser Zeitschrift nach, im folgenden kurz anzugeben, in welcher Fassung es zweckmäßig sein dürfte, beim heutigen Chemieunterricht das periodische System der chemischen Elemente im Einklang mit der Bohrschen Theorie zu schreiben.

Wir wollen dabei von vornherein nur die Darstellungen des periodischen Systems in Tabellenform in den Kreis unserer Überlegungen ziehen. Kontinuierliche Kurven werden, abgesehen von der schwierigeren Wiedergabe, der begrenzten Zahl der chemischen Elemente viel weniger gerecht, wie schon Mendelejeff hervorgehoben hat<sup>1)</sup>; wir sind der Ansicht, daß für didaktische Zwecke auch heute nur die beiden Schreibweisen in Betracht kommen, die Mendelejeff bereits in seinen grundlegenden Abhandlungen diskutiert hat, nämlich entweder das Untereinanderschreiben der vollständigen Perioden oder die Unterteilung der großen Perioden. In der ersteren Form des Systems, die wir als die „langperiodige“ bezeichnen wollen, muß noch eine Bestimmung darüber getroffen werden, über welche der 18 Elemente der großen Perioden die 8 Elemente der kleinen Perioden gesetzt werden sollen, oder in welcher anderen Weise — durch Striche oder dergleichen — die homologen Elemente charakterisiert werden sollen; in der letzteren Form, der „kurzperiodigen“, muß innerhalb jeder Gruppe die Zugehörigkeit der Elemente zu einer der beiden Untergruppen kenntlich gemacht werden.

Beide Schreibweisen haben ihre besonderen Anwälte gefunden. Mendelejeff selber hat meist die kurzperiodige Form verwendet — hierauf bezieht sich seine Unterscheidung der „geraden“ und „ungeraden“ Reihen — und daher ist sie fast ausschließlich in chemischen Lehrbüchern üblich geworden; in so hohem Maße, daß die langperiodige Schreibweise, die sich als Übertragung z. B. der Atomvolumenkurve in Tabellenform fast zwangsläufig darbietet, von mehreren Forschern gleichsam als etwas Neues wieder entdeckt wurde. Es interessiert uns hier nicht zu besprechen, welche einzelnen Verbesserungen — gelegentlich auch Verschlechterungen — die verschiedenen Fassungen aufweisen; als bekannteste seien genannt die langperiodigen Systeme von Julius Thomsen<sup>2)</sup>, Richards<sup>3)</sup>, Staigmüller<sup>4)</sup>, Alfred Werner<sup>5)</sup>, Walker<sup>6)</sup> und St. Meyer<sup>7)</sup>, während als Befürworter des kurzperiodigen Systems in späterer Zeit sich besonders A. Begg<sup>8)</sup> hervortut.

Auf die namentlich in den letzten Jahren häufig empfohlenen räumlichen Darstellungen des periodischen Systems — welche unter Umständen mit den tabellarischen den Vorzug einer beschränkten Zahl von Elementen teilen können — wollen wir hier nicht eingehen, da sie wegen ihrer Unübersichtlichkeit für didaktische Zwecke von vornherein ausscheiden<sup>9)</sup>; als Grund, warum die chemischen Elemente mindestens bei theoretischen Überlegungen im dreidimensionalen Raum vorgestellt werden sollten, wurden oft die Isotope angegeben. Sobald man aber Isotope nicht als verschiedene chemische Elemente, sondern, wie heute bereits allgemein üblich, nur als verschiedene Arten desselben chemischen Elementes ansieht, fehlt die Veranlassung, die Isotope der chemischen Elemente in den allgemeinen Darstellungen des periodischen Systems zur Anschauung zu bringen. Nur bei der speziellen Diskussion der Atomarten der chemischen Elemente wird eine Zusammenstellung unserer Kenntnisse über Isotope unter diesem Gesichtspunkt erwünscht sein, wie ja auch andere Elementeneigenschaften — Fähigkeit zur Bildung von Hydriden, von Oxyden, metallischer Charakter, Vorkommen in der Natur usw. — gelegentlich in Beziehung zum periodischen System abgebildet zu werden verdienen. Bei den Isotopen wird dieser Zeitpunkt aber erst gekommen sein, wenn mehr chemische Elemente als heute bereits auf ihre atomistische Zusammensetzung hin untersucht sein werden.

Wenn wir uns demnach auf zweidimensionale Tabellen beschränken wollen, läge es vielleicht am nächsten, nur auf jene Darstellung die Aufmerksamkeit der Chemiker zu lenken, die Bohr<sup>10)</sup> selber im Anschluß an Julius Thomsen<sup>11)</sup> entworfen hat und die wir als Tabelle 1 wiedergeben. Man erkennt, daß sie in die Gruppe der langperiodigen Systeme gehört, und es ist selbstverständlich, daß sie immer dann herangezogen werden wird, wenn Fragen des Atombaus oder der damit aufs engste zusammenhängenden spektroskopischen Elementeigenschaften diskutiert werden sollen. Die Einrahmungen gewisser Elementfolgen (Sc bis Ni usw.) bedeuten, daß hier beim Fortschreiten in der Richtung höherer Kernladungszahlen eine innere Elektronengruppe vervollständigt wird, im Gebiet der seltenen Erden (Ce bis Yb), wie die doppelte Umrahmung zeigt, gleichzeitig zwei innere Gruppen<sup>12)</sup>. Die Verbindungslinien zwischen den Elementen der verschiedenen Perioden deuten die vorhandene Homologie der chemischen und physikalischen Eigenschaften an; die Gabelung der Striche, z. B. beim Natrium, läßt erkennen, daß dieses Element zu zwei verschiedenen Reihen (K, Rb, Cs und Cu, Ag, Au) in einfacher atomtheoretischer Beziehung steht. Man beachte besonders, daß keine Verbindungslinien gezogen sind zwischen zwei Elementen, die eine ungleiche Stellung bezüglich ihrer Umrahmung einnehmen; denn wenn

Tabelle 1.

1 H	2 He	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 X	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85	86 At	87	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U
-----	------	------	------	-----	-----	-----	-----	-----	-------	-------	-------	-------	-------	------	------	-------	-------	------	-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------	----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	----	-------	----	-------	-------	-------	-------	------

in chemischer Beziehung vielleicht auch eine nahe Verwandtschaft besteht, wie z. B. zwischen den beiden dreiwertig positiven Elementen Aluminium und Skandium, so wird die Sonderstellung, die die Atomtheorie den eingerahmten Elementen zuweist, durch Spektralbeobachtungen bestätigt.

Viele Feinheiten der Beziehungen der Elemente zum Atombau — die vielleicht auch noch chemisch bedeutungsvoll werden können — sind nur in dieser Bohrschen Darstellung enthalten, und man wird daher im Unterricht der fortgeschrittenen Chemiestudenten stets auf sie hinweisen müssen. Trotzdem scheint es uns nicht überflüssig, auch die gewohnten Mendelejeffschen Fassungen im Hinblick auf Bohrs Entwicklungen zu modernisieren; für den Anfängerunterricht halten wir sie für schlechthin unentbehrlich, und auch dem ausgebildeten Chemiker werden sie für die Orientierung über die praktischen chemischen Beziehungen der Elemente zueinander häufig dieselben Dienste leisten, wie die für den Theoretiker viel inhaltreichere Tabelle von Bohr. Da sie sich vor dieser durch Einfachheit und Übersichtlichkeit auszeichnen — es ist nicht ganz leicht, auf der Bohrschen Tabelle den Strichen zwischen den homologen Elementen zu folgen — dürfte das Opfer an theoretischer Reichhaltigkeit, das mit der Beschränkung auf sie gebracht wird, häufig gerechtfertigt sein.

<sup>10)</sup> N. Bohr, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau (Vieweg, Braunschweig 1922), S. 70. N. Bohr und D. Coster, Z. f. Physik, 12, 342 [1923].

<sup>11)</sup> Julius Thomsen, loc. cit.

<sup>12)</sup> Näheres siehe bei N. Bohr (loc. cit.) und N. Bohr und D. Coster (loc. cit.); das für den Chemiker Wichtigste aus den Bohrschen Entwicklungen in möglichst allgemeinverständlicher Darstellung bei F. Paneth, Das periodische System der chemischen Elemente (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 1, S. 362—403, Springer, Berlin 1922).

<sup>1)</sup> D. Mendelejeff, Grundlagen der Chemie (Petersburg 1891), S. 685 Anm. 10.

<sup>2)</sup> Julius Thomsen, Z. a. Ch. 9, 190 [1895].

<sup>3)</sup> Th. W. Richards, Chem. News 78, 193 [1898].

<sup>4)</sup> H. Staigmüller, Z. phys. Chem. 39, 245 [1902].

<sup>5)</sup> A. Werner, B. 38, 914 u. 2022 [1905].

<sup>6)</sup> J. Walker, Einführung in die physikal. Chemie (Braunschweig 1904), S. 53.

<sup>7)</sup> St. Meyer, Physikal. Zeitschr. 19, 178 [1918].

<sup>8)</sup> R. A. Begg, B. 38, 1386 u. 2330 [1905].

<sup>9)</sup> Den kontinuierlichen Raumkurven würden wir dann eine Berechtigung zuerkennen, wenn sie nicht nur als Ordnungsprinzip dienen, sondern ihnen auch eine physikalische Bedeutung beigelegt werden sollte; dies war z. B. bei der Lemniskatenspirale von W. Crookes (Journ. Chem. Soc. 53, 487 [1888]) der Fall, deren die Genesis der Elemente betreffende Gedankengänge aber heute vollständig überholt sind.

Tabelle 2.

Periode	Gruppe																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	1 H 1,008																	2 He 4,00
II	3 Li 6,94	4 Be 9,02											5 B 10,82	6 C 12,00	7 N 14,008	8 O 16,000	9 F 19,00	10 Ne 20,2
III	11 Na 23,00	12 Mg 24,32											13 Al 27,1	14 Si 28,3	15 P 31,04	16 S 32,07	17 Cl 35,46	18 Ar 39,88
IV	19 K 39,10	20 Ca 40,07	21 Sc 45,10	22 Ti 48,1	23 V 51,0	24 Cr 52,0	25 Mn 54,93	26 Fe 55,85	27 Co 58,97	28 Ni 58,68	29 Cu 63,57	30 Zn 65,37	31 Ga 69,9	32 Ge 72,5	33 As 74,96	34 Se 79,2	35 Br 79,92	36 Kr 82,9
V	37 Rb 85,5	38 Sr 87,6	39 Y 88,7	40 Zr 90,6	41 Nb 93,5	42 Mo 96,0	43 —	44 Ru 101,7	45 Rh 102,9	46 Pd 106,7	47 Ag 107,88	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,5	53 J 126,92	54 X 130,2
VI	55 Cs 132,8	56 Ba 137,4	57–71 Seltene Erden*	72 Hf 181,5	73 Ta 184,0	74 W 190,9	75 —	76 Os 193,1	77 Ir 195,2	78 Pt 197,2	79 Au 200,6	80 Hg 204,4	81 Tl 207,2	82 Pb 209,0	83 Bi 210	84 Po 210	85 —	86 Em 222
VII	87 —	88 Ra 226,0	89 Ac	90 Th 232,1	91 Pa	92 U 238,2												

\* Seltene Erden

VI 57–71	57 La 139,0	58 Ce 140,2	59 Pr 140,9	60 Nd 144,3	61 —	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 159,2	66 Dy 162,5	67 Ho 163,5	68 Er 167,7	69 Tu 169,4	70 Yb 173,5	71 Cp 175,0
-------------	----------------	----------------	----------------	----------------	------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

Tabelle 3.

Periode	Gruppe I		Gruppe II		Gruppe III		Gruppe IV		Gruppe V		Gruppe VI		Gruppe VII		Gruppe VIII			O
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b				
I	1 H 1,008																2 He 4,00	
II	3 Li 6,94		4 Be 9,02		5 B 10,82		6 C 12,00		7 N 14,008		8 O 16,000		9 F 19,00				10 Ne 20,2	
III	11 Na 23,00		12 Mg 24,32		13 Al 27,1		14 Si 28,3		15 P 31,04		16 S 32,07		17 Cl 35,46				18 Ar 39,88	
IV	19 K 39,10		20 Ca 40,07		21 Sc 45,10		22 Ti 48,1		23 V 51,0		24 Cr 52,0		25 Mn 54,93		26 Fe 55,85		27 Co 58,97	28 Ni 58,68
	29 Cu 63,57		30 Zn 65,37		31 Ga 69,9		32 Ge 72,5		33 As 74,96		34 Se 79,2		35 Br 79,92				36 Kr 82,9	
V	37 Rb 85,5		38 Sr 87,6		39 Y 88,7		40 Zr 90,6		41 Nb 93,5		42 Mo 96,0		43—		44 Ru 101,7		45 Rh 102,9	46 Pd 106,7
	47 Ag 107,88		48 Cd 112,4		49 Jn 114,8		50 Sn 118,7		51 Sb 121,8		52 Te 127,5		53 J 126,92				54 X 130,2	
VI	55 Cs 132,8		56 Ba 137,4		57 bis 71 Seltene Erden		72 Hf		73 Ta 181,5		74 W 184,0		75—		76 Os 190,9		77 Jr 193,1	78 Pt 195,2
	79 Au 197,2		80 Hg 200,6		81 Tl 204,4		82 Pb 207,2		83 Bi 209,0		84 Po 210		85—				86 Em 222	
VII	87—		88 Ra 226,0		89 Ac		90 Th 232,1		91 Pa		92 U 238,2							

\* Seltene Erden

VI 57–71	57 La 139,0	58 Ce 140,2	59 Pr 140,9	60 Nd 144,3	61 —	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 159,2	66 Dy 162,5	67 Ho 163,5	68 Er 167,7	69 Tu 169,4	70 Yb 173,5	71 Cp 175,0
-------------	----------------	----------------	----------------	----------------	------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

Der Unterschied zwischen den bisher üblichen und den beiden unten gegebenen periodischen Systemen liegt vor allem im Gebiet der seltenen Erden. Seit Moseley<sup>13)</sup> wußte man, daß die vielen leeren Plätze, die die ursprüngliche Mendelejeffsche Tabelle in der neunten Reihe aufwies, verschwinden müssen, und daß zwischen Barium und Tantal nur 16 Elemente existieren können, von denen 2, nämlich die Elemente 61 und 72, noch unbekannt waren. Das System von Moseley läßt aber, als „lineares System“, den Charakter fehlender Elemente nicht so sicher erschließen wie das periodische, da es nur die „Reihennachbarn“ der fehlenden Elemente angibt, nicht ihre „Gruppennachbarn“, die zur Erkennung der chemischen Natur noch wichtiger sind; und da, wie erwähnt, das periodische System bei den seltenen Erden versagt, war es unbestimmt, ob nach dem Element 71, dem Cassiopeium<sup>14)</sup>, noch eine seltene Erde oder ein vierwertiges

Element folgt. Nach den am meisten verbreiteten Darstellungen des periodischen Systems schien letzteres deswegen unwahrscheinlich, weil das Cer als höheres Homolog des Zirkons eingeordnet war, in der Gruppe Ti, Zr, Ce, Th also kein Platz mehr für ein unbekanntes Element vorhanden zu sein schien. Dies ist wohl auch der Grund, warum relativ selten Fraktionierungen des Zirkons versucht worden sind<sup>15)</sup>. Einzelne Autoren haben allerdings mit einem vierwertigen Element zwischen der Gruppe der dreiwertigen seltenen Erden und dem fünfwertigen Tantal gerechnet; mit deutlichen Worten hat Julius Thomsen<sup>16)</sup> im Jahre 1895 darauf hingewiesen, und — bedeutend später, erst nach dem Vorliegen der ersten Bohrschen Spekulationen

Urbain bei seiner ersten Publikation im Jahre 1907, ihm also unbedingt die Priorität der Entdeckung zukommt. Diese Feststellung, die noch durch magnetische Messungen gestützt wurde, hat die dänischen Forscher bewogen, in allen Publikationen an Stelle von Lutetium nunmehr den ursprünglichen Auersehen Namen Cassiopeium zu setzen; und wir werden uns um so lieber diesem Vorgang anschließen, als schon in früheren Jahren von Wien aus wiederholt, aber immer vergeblich, der Versuch gemacht worden ist, Auer v. Welsbach zu seinem Recht zu verhelfen.

<sup>15)</sup> Eine Übersicht über die fast ausschließlich der älteren Zeit angehörigen Versuche geben D. Coster und G. v. Hevesy (Nature, 7. 4. 1923).

<sup>16)</sup> Julius Thomsen, loc. cit.

<sup>13)</sup> H. G. J. Moseley, Phil. Mag. 26, 1024 [1913]; 27, 703 [1914].

<sup>14)</sup> Wir wählen hier und in den Tabellen für das Element 71 die Auerische Bezeichnung Cassiopeium und nicht die Urbainsche Lutetium, da die im Bohrschen Institut ausgeführten spektroskopischen Untersuchungen von H. M. Hansen und S. Werner (Nature, 7. 4. 1923) gezeigt haben, daß Auer v. Welsbach, dessen erste Mitteilung bereits aus dem Jahre 1905 stammt, obendrein ein konzentrierteres Präparat des Elementes 71 besaß, als

über das periodische System aus dem Jahre 1921 — Bury<sup>17)</sup>: es ist ferner nicht uninteressant, daß auch Alfred Werner<sup>18)</sup> in seinen Tabellen des periodischen Systems stets einen Platz für ein höheres Zirkonhomolog frei ließ, allerdings ohne unseres Wissens jemals im Text zu diesem Punkt Stellung zu nehmen. Die Frage des Elementes 72 schien aber endgültig zugunsten einer seltenen Erde entschieden, als Dauvillier<sup>19)</sup> in einer Fraktion, die Urbain<sup>20)</sup> im Jahre 1911 als neue Erde beschrieben und Celtium genannt hatte, die zum Element 72 gehörigen Röntgenlinien aufgefunden zu haben meinte. Der Widerspruch, den diese Nachricht zu den Prophezeiungen des Bohrschen Systems bot, nach welchem Element 72 ein Zirkonhomolog sein mußte, veranlaßte die Untersuchung von Coster und Hevesy, die zu einer der glänzendsten Bestätigungen der Bohrschen Theorie werden sollte. Die von Urbain dem neuen Element „Celtium“ zugeschriebenen optischen und magnetischen Eigenschaften wurden als Eigenschaften des erst im Jahre 1911 von ihm in „Auerischer Reinheit“ erhaltenen Cassiopeiiums (Element 71) identifiziert, die von Dauvillier beobachteten Röntgenlinien als mit der richtigen Lage der Element-72-Linien nicht stimmend erkannt, und das wirkliche Element 72 als höheres Homolog des Zirkons in fast allen Zirkonmineralien in unerwartet großen Mengen aufgefunden<sup>21)</sup>. Es erhielt nach Kopenhagen (lateinisch = Hafniae), der Stadt der Bohrschen Theorie, den Namen Hafnium (Hf).

Das Element 72 muß demnach in den Darstellungen des periodischen Systems als Zirkonhomolog seinen Platz finden; etwas willkürlich bleibt noch die Art der Einordnung der seltenen Erden. Unsere Darstellungen des periodischen Systems beschränken diese Gruppe auf ein einziges Feld und geben die Namen und Atomgewichte der einzelnen seltenen Erden gewissermaßen nur als erläuternde Anmerkung zu diesem Feld wieder, um im Interesse der Übersichtlichkeit und Raumersparnis eine möglichst gute Geschlossenheit des Systems zu erhalten. Es scheint uns auch deshalb wichtig, die seltenen Erden nicht, wie es oft geschieht, über die ganze Breite der Tabelle auszudehnen, weil dann nicht deutlich wird, daß das Hafnium und die folgenden Elemente der sechsten Periode direkte höhere Homologe der darüberstehenden Elemente der fünften Periode sind, und daß die Gesetzmäßigkeiten innerhalb der einzelnen Gruppen durch die auffallende Länge der sechsten Periode, welche die seltene Erdgruppe mit umschließt, gar nicht gestört wird<sup>22)</sup>.

In der kurzperiodigen Tabelle (Tabelle 3) haben wir die Untergruppen abweichend von der üblichen Form und im Anschluß an Bohr (vgl. Tabelle 1) so angeordnet, daß die Elemente der kleinen Perioden in der ersten und zweiten Gruppe zwischen die a- und b-Glieder gesetzt sind, da sie zu beiden gehören, dagegen in der dritten bis siebenten Gruppe nur über die b-Glieder. Ebenso ist in der langperiodigen Tabelle (Tabelle 2) Bor und Aluminium im Hinblick auf die Zusammengehörigkeit nach dem Atombau über die Gallium-, nicht über die Skandiumgruppe gesetzt. Die Beziehung von Lithium, Natrium und von Beryllium, Magnesium zur Kupfer-, resp. Zinkgruppe muß — und darf wohl auch — hier unberücksichtigt bleiben. In beiden Tabellen sind sowohl Ordnungszahlen wie Verbindungsgewichte der Elemente angegeben. Alles Weitere dürfte aus der Betrachtung der Tabellen ohne Erläuterungen zu ersehen sein.

Wir glauben, daß Tabelle 3 die Stelle der üblichen Darstellungen des periodischen Systems in den Lehrbüchern und Vorlesungen über anorganische Chemie einnehmen kann, und Tabelle 2 dort am Platz ist, wo auch bisher im Unterricht die „langperiodige“ Form des Systems der „kurzperiodigen“ vorgezogen wurde. Tabelle 1 endlich ist für jedes tiefere Eindringen in die Frage des Zusammenhangs von periodischem System und Atombau die maßgebende. [A. 135.]

## Beitrag zur Erklärung der Entstehung schwer verbrennlichen Koks.

Von J. BRONN, Charlottenburg.

Mitteilung aus der Versuchsabteilung der Rombacher Hüttenwerke in Koblenz, Hannover.  
(Eingeg. 18./4. 1923.)

In den letzten Kriegsjahren befaßte sich der Verfasser mit der Frage, ob sich nicht beim Kracken von Teer und Pech die Benutzung

<sup>17)</sup> C. R. Bury, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1602 [1921]. Siehe auch H. S. King, ebenda 44, 323 [1922].

<sup>18)</sup> Alfred Werner, loc. cit., und „Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie“ (Vieweg, Braunschweig).

<sup>19)</sup> A. Dauvillier, C. r. 174, 1347 [1922].

<sup>20)</sup> G. Urbain, C. r. 152, 141 [1911]; 174, 1349 [1922].

<sup>21)</sup> Näheres siehe im Vortrag von G. v. Hevesy, gehalten in der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin am 16. April. 1923 (B. 56, 1503 [1923]).

<sup>22)</sup> Dies hat sich in einzelnen Fällen quantitativ zeigen lassen; vgl. W. Kossel, Physikal. Ztschr. 20, 265 [1919].

von gußeisernen Destillationsgeräten umgehen läßt, und er stellte eine Reihe von Versuchen an, Steinkohle unter Zusatz von Pech zu destillieren, um auf diese Weise einerseits die beim Kracken entweichenden Destillationsprodukte mit den Destillationsgasen der Steinkohle zusammen aufzufangen und andererseits ein für die Herstellung von Elektroden besonders gut geeignetes Material zu erhalten<sup>1)</sup>.

Die Versuche wurden in einem nach dem vom Verfasser herführenden Kryptolverfahren mit Kohlengrieß beheizten elektrischen Röhrenofen durchgeführt, und zwar in einem schmiedeeisernen etwa 50 mm weitem Rohr, das in einem Schamotterrohr hineingeschoben war. Das eiserne Rohr war in seiner ganzen wirksamen Länge auf ausgesprochene Rotglut erhitzt, also auf 800 bis 900°.

Ein feinkörniges Gemisch von Steinkohle aus Oberhausen (mit 23% flüchtigen Bestandteilen) und zerstoßenem Steinkohlenpech wurde in etwa 45 mm starke Papierhüllen gefüllt, und jedesmal eine Hülse mit etwa 200 g Steinkohle-Pech-Gemisch in das glühende Rohr eingeschoben. Nach Ablauf von etwa 10 Minuten war die Destillation beendet, und das Entweichen von Gasen hörte auf. Es schien erstrebenswert, den Zusatz an Pech möglichst hoch zu treiben, wobei jedoch sowohl das Flüssigwerden oder das Fließen des Einsatzes wie auch die Entstehung eines gar zu zerreiblichen Koks vermieden werden sollte.

Bei der zur Verarbeitung gelangenden Steinkohle und Pech hat es sich herausgestellt, daß man am besten bei einem 20%igen Pechzusatz fährt.

Der aus dem glühenden Ofen zumeist direkt in einen Behälter mit Wasser (zur schnelleren Abkühlung) herausgestoßene Koksrückstand war weniger hart als der übliche Gaskoks, geschweige denn Koksofenkoks und hatte ausgesprochen graphitischen Charakter, so daß er auf dem Papier ähnlich wie gewöhnlicher Graphit schrieb.

Einige der bekannten Kohlenelektrodenfabriken, die das Material untersuchten, bewerteten es doppelt so hoch wie Schmelzkoks. Bemerkenswert war es, daß sich bei einer Temperatur, die kaum so hoch als die der Koksofen war und bei so kurzer Erhitzungsdauer Graphit bilden konnte.

Vor kurzem veröffentlichten Franz Fischer, P. K. Breuer und Hans Broche eine Abhandlung „Über die Bestimmung und Ursachen der Leichtverbrennlichkeit von Koks“<sup>2)</sup>, in welcher darauf hingewiesen wird, daß man annehmen muß, daß nicht die Dauer der Erhitzung, sondern die Bedingungen unter denen der Koks entsteht, für die leichte oder schwere Verbrennbarkeit maßgebend sind. Die Entstehung eines schwerverbrennlichen Koks wird dort durch nachstehendes Beispiel angedeutet:

„Bringt man eine Kohle in einen so hoch erhitzten Ofen, daß sie, während der Teer noch aus dem Innern der Kohlepartikelchen herausdestilliert, über die Zersetzungstemperatur der Teerdämpfe hinaus erhitzt wird, so wird sehr rasch Zersetzung und Pechabscheidung innerhalb der kleinen Partikelchen erfolgen und der Koks schwer verbrennlich werden.“

Auf Grund seiner oben beschriebenen Versuche mit der Verordnung von Kohle-Pech-Gemischen glaubt der Verfasser daß die Erklärung, warum bei Gegenwart von Pechpartikelchen ein schwer verbrennlicher Koks entsteht, in dem Umstande liegen dürfte, daß bei der Verkokung von Pechpartikelchen sich graphitischer Koks bildet oder gar die Entstehung von graphitischem Koks gefördert wird.

[A. 86.]

## Werk-Doktoranden.

Von Dr. TRAPP Berlin.

(Eingeg. 13./3. 23.)

In einer Erwiderung<sup>1)</sup> auf meine Einsendung „Werk-Doktoranden“<sup>2)</sup> bezeichnet Herr Heinrich Biltz die Tatsache, daß sich Industrie, öffentliche Laboratorien usw. scheuen, Chemiker einzustellen, die ihre Ausbildung in der Nachkriegszeit genossen haben, als eine Ungerechtigkeit und als seinen Erfahrungen entgegenstehend.

Daß eine gewisse Ungerechtigkeit in dieser Tatsache liegt, gebe ich gern zu, auch läßt sich vieles dagegen einwenden, aber es hebt die Tatsache nicht auf. Ich habe sehr oft darauf hinweisen hören, daß die Nachkriegsstudenten nicht mehr in dem erforderlichen Ausmaße, wie ich es auch in meinem Einwendung hervorhob, das Material und die Zeit zur Verfügung haben, die eine entsprechende Ausbildung gewährleisten. Was ist immer wieder in der Tagespresse hervorgehobene Not der geistigen Arbeiter anderes, als das

<sup>1)</sup> D. R. P. 336552 vom 14. 7. 1918. Verfahren zur Herstellung von für Elektroden besonders geeigneten Kohlenstoffträgern.

<sup>2)</sup> Brennstoff-Chemie, 4 [1923], S. 33.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 36, 127 [1923].

<sup>4)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 36, 54.