

## Über die Stellung von Beryllium und Magnesium im periodischen System der Elemente.

Von PAUL PFEIFFER.

(Eingeg. 20./8. 1923.)

Paneth<sup>1)</sup> hat vor kurzem in dieser Zeitschrift zwei Schreibweisen des periodischen Systems der Elemente angegeben, die den neueren rein chemischen und atomtheoretischen Forschungsergebnissen gerecht zu werden versuchen. In der ersteren „langperiodischen“ Fassung wird darauf verzichtet, sog. Nebengruppen zu bilden. Die einzelnen horizontal geschriebenen Perioden, in denen die Elemente fortlaufend nach der Größe ihrer Ordnungszahlen angeordnet sind, beginnen mit dem Wasserstoff resp. den Alkalimetallen und enden mit den Edelgasen, deren Atome nach unseren heutigen Anschauungen eine besonders stabile Elektronenkonfiguration besitzen. Senkrecht untereinander stehen, wie üblich, immer solche Elemente, die eine natürliche Elementenfamilie bilden. Wir müssen sieben Perioden unterscheiden, eine „Vorperiode“ (H-Periode), welche nur Wasserstoff und Helium umfaßt, zwei kleine Perioden von je acht Elementen (Li- und Na-Periode), zwei große Perioden von je 18 Elementen (K- und Rb-Periode), eine extrem große Periode von 32 Elementen (Cs-Periode), zu der auch die seltenen Edelmetalle von Lanthan bis Lutetium (Cassiopeium) gehören, und schließlich die nur bruchstückweise bekannte Radiumperiode. Der Übersichtlichkeit halber werden die seltenen Erdmetalle der Cs-Periode gesondert geschrieben, da ihre normale Einordnung das ganze System allzu stark auseinanderreißen würde.

Ich selbst lege schon seit Jahren eine solche langperiodische Fassung des Systems der Hauptvorlesung über allgemeine und anorganische Chemie zugrunde, wie ich glaube, mit bestem Erfolg. Meines Erachtens kann man dem Studierenden an dem langperiodischen System die Abhängigkeit der Haupt eigenschaften der Elemente von ihrer Stellung im System viel einfacher und klarer auseinandersetzen, als wenn man das ineinandergeschachtelte (kurzperiodische) System benutzt<sup>2)</sup>. Bei letzterem drängen sich Zusammenhänge zweiten Grades allzusehr in den Vordergrund.

Sehen wir von einigen unwesentlichen Einzelheiten ab<sup>3)</sup>, so unterscheidet sich die von mir gewählte Fassung des periodischen Systems von der ersten Panethschen nur dadurch, daß ich Beryllium und Magnesium der Zinkfamilie zuweise — in Übereinstimmung mit dem Vorgehen von A. Werner<sup>4)</sup> —, während Paneth diese Elemente zu den Erdalkalimetallen rechnet.

Eine der Hauptgründe, weshalb man Be und Mg meist als Erdalkalimetalle betrachtet, ist wohl der, daß sie, ebenso wie Ca, Sr und Ba, zu den Leichtmetallen gehören. Doch scheint mir dieser Grund nicht stichhaltig zu sein, da sich ganz allgemein die ersten Glieder einer natürlichen Elementenfamilie durch relativ geringe Dichten auszeichnen. In dieser Beziehung finden wir in der Borfamilie, die auch Paneth B, Al, Ga, In, Tl schreibt, die gleichen Eigentümlichkeiten wie in der Berylliumfamilie:

Dichten				
Be	Mg	Zn	Cd	Hg
1,84	1,75	7,2	8,65	13,6
B	Al	Ga	In	Tl
2,55	2,70	5,9	7,1	11,85

Kennzeichnend für die Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba ist unter anderm ihre Fähigkeit, Wasserstoffverbindungen  $\text{MeH}_2$  von salzartigem Charakter zu geben, mit Ammoniak Metallammoniakate der Formel  $\text{Me}(\text{NH}_3)_6$  zu bilden und (in Form von Salzen) die Bunsenflamme charakteristisch zu färben. Wären Beryllium und Magnesium Erdalkalimetalle, so müßte man erwarten, daß auch sie diese Eigenschaften zeigen würden, zumal sich bei den Alkalimetallen die beiden ersten Glieder Li und Na im Verhalten gegen Wasserstoff, Ammoniak und die Bunsenflamme ganz den übrigen Alkalimetallen an die Seite stellen. Bekanntlich geben aber die Beryllium- und Magnesiumsalze keine charakteristischen Flammenfärbungen, auch ist es bisher noch

nicht gelungen, Beryllium- und Magnesiumhydride und Beryllium- und Magnesiumammoniakate darzustellen.

Die Zugehörigkeit des Berylliums und Magnesiums zur Zinkfamilie äußert sich zunächst darin, daß ihre Halogenide und Oxalate, ebenso wie die entsprechenden Salze des Zinks und Cadmiums, eine ausgesprochene Tendenz zur Bildung von Doppelhalogeniden und Doppeloxalaten zeigen, eine Eigenschaft, die bei den Halogeniden und Oxalaten von Calcium, Strontium und Barium kaum vorhanden ist. Dann kommt die Verwandtschaft der Magnesiumhalogenide zu den Zink- und Cadmiumhalogeniden auch darin zum Ausdruck, daß sie alle Ammoniakate des Maximaltypus  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$  geben:

$[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	—
$[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$
$[\text{Mg en}]_2\text{X}_2$	$[\text{Zn en}]_2\text{X}_2$	$[\text{Cd en}]_2\text{X}_2$
$[\text{Mg Py}_6](\text{SCN})_2$	—	$[\text{Cd Py}_6]\text{X}_2$

deren Zufallstemperaturen, soweit sie bisher untersucht sind (Ephraïm), gut zueinander passen:

$[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	20° (bei 500 mm Druck)
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	55,5°
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	97,5°

Für die Calcium-, Strontium- und Bariumhalogenide ist bekanntlich nach W. Biltz die Bildung von Oktoammoniakaten  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_8]\text{X}_2$  charakteristisch.

Besonders schön läßt sich die Zugehörigkeit des Berylliums und Magnesiums zur Zinkfamilie bei den Sulfaten und Doppelsulfaten zeigen. So entsprechen die Hexahydrate des Beryllium- und Magnesiumsulfats  $[\text{Be}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4$  und  $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4$  dem Hexahydrat des Zinksulfats  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4$ , die Heptahydrate des Beryllium- und Magnesiumsulfats  $[\text{Be}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (?) und  $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  den Heptahydraten des Zink- und Cadmiumsulfats  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; diese Beziehungen sind zum Teil so weitgehend, daß entsprechend zusammengesetzte Salze isomorph zueinander sind; so ist die rhombische Form des Magnesiumsulfatheptahydrats isomorph mit dem rhombischen Zinksulfatheptahydrat usw. Dazu kommt noch die wichtige Tatsache, daß sich ebenso wie vom Zinksulfat und Cadmiumsulfat, so auch vom Magnesiumsulfat typische, monoklin kristallisierende Doppelvitriole ableiten, die alle isomorph untereinander sind. Die folgenden seien hier genannt:

$\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{MgSeO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSeO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
$\text{CdSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
$\text{CdSeO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	

Die Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba bilden weder entsprechende Sulfathexa- und -heptahydrate, noch entsprechende Doppelvitriole.

Rechnen wir Magnesium zur Zinkfamilie, so erfährt nicht nur seine Fähigkeit zur Doppelvitriolbildung eine einfache Deutung, die Familie Be, Mg, Zn, Cd, Hg kommt so auch in volle Parallele zu der Nachbarfamilie B, Al, Ga, Jn, Tl. Ebenso wie in der Berylliumreihe die drei mittleren Glieder Mg, Zn, Cd typische Doppelvitriolbildner sind, so zeichnen sich die drei mittleren Glieder der Borfamilie Al, Ga, Jn durch ihre Tendenz zur Alaunbildung aus. Ferner erreichen wir durch unsere Anordnung, daß alle zweiwertigen Metalle, welche Doppelvitriole geben, im periodischen System lückenlos nebeneinander stehen. Die Doppelvitriolbildner beginnen in der ersten großen Periode mit Vanadin und enden mit Zink, dem sich Magnesium und Cadmium anschließen, entsprechend dem Schema<sup>5)</sup>:

										Mg
V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn			
							Cd			

Berücksichtigen wir nun noch, daß auch zahlreiche sonstige Eigenschaften des Berylliums und Magnesiums und ihrer Verbindungen (so die Oxydationswärmen und die Schmelzpunkte der Metalle, die Dichten der Oxyde, die Löslichkeiten der Sulfate usw.) entweder direkt auf die Zugehörigkeit der beiden Elemente zur Zinkfamilie schließen lassen, oder wenigstens mit dieser Auffassung nicht im Widerspruch stehen, so scheint es mir, daß bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse Beryllium und Magnesium zweckmäßig dem Zink und nicht dem Calcium zugeordnet werden. [A. 178.]

<sup>5)</sup> Die Gruppe der Doppelvitriolbildner tritt im kurzperiodischen System nicht so scharf hervor; sie zerfällt dort in zwei Teile.

<sup>1)</sup> Fr. Paneth, Ztschr. f. angew. Chem. 36, 407 [1923].

<sup>2)</sup> Das gilt z. B. für die Einteilung der Wasserstoffverbindungen der Elemente in die beiden großen Gruppen der leicht flüchtigen nichtsalzartigen und der salzartigen Hydride usw.

<sup>3)</sup> Auch ich schreibe die seltenen Erdmetalle gesondert, allerdings so, daß ich La noch normal einordne und nach La ein Lückenzeichen mache, welches auf die einzuschubenden Elemente Ce bis Lu hinweist.

<sup>4)</sup> A. Werner, B. 38, 914; 2022 [1905].