

## Das Periodische System der Elemente und seine Lücken.\*)

Von Dr.-Ing. IDA NODDACK, Berlin.

(Eingeg. 25. April 1934.)

Vor hundert Jahren, am 8. Februar 1834, wurde *Dimitri Mendelejeff* geboren. Seine Großtat, das Periodische System, das er gleichzeitig mit *Lothar Meyer* und unabhängig von ihm aufstellte, hat die Entwicklung der wissenschaftlichen Chemie und Physik bis in unsere Zeit hinein so weitgehend beeinflusst wie kaum eine andere chemische Leistung. Heute, da wir in der Lage sind, die Konstanten der chemischen Elemente auf vielen Wegen zu messen, können wir uns nur schwer eine Vorstellung von der Verwirrung machen, die in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts auf dem Gebiete der Atom- und Verbindungsgewichte herrschte. Beide Forscher kamen 1868 bei der Abfassung von Lehrbüchern zur Aufstellung ihrer Systeme, und in der weiteren Verfolgung dieses Gedankenganges prägte sich ihre verschiedene Wesensart aus.

gefüllt sind, und da die Physik z. T. sehr weitreichende Deutungen für die Art und Länge der einzelnen Perioden gegeben hat, entsteht der Eindruck, als ob die Entwicklung des Systems zum Abschluß gelangt sei.

Die Atomphysik hat sich in ihrer neueren Entwicklung etwas von den alten chemischen Elementen und ihren periodischen Eigenschaften abgewandt. Für die Physik sind jetzt das Proton und das Elektron die letzten Bausteine, zu denen ganz neuerdings noch das Neutron und das Positron hinzukommen. Es sieht daher z. Z. — besonders für den Physiker — so aus, als ob alle weiteren Erkenntnisse über den Aufbau der Materie aus diesen letzten Wurzeln kommen müßten. Dennoch besteht die Möglichkeit, auch auf der Grundlage des Periodischen Systems noch interessante Entdeckungen zu machen, die vielleicht über das Gebiet der Chemie hinaus unsere

Periodisches System der Elemente.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
																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 Ma	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 * La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 —	86 Rn
87 —	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 —	94 —	95 —	96 —								

* 58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 —	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tu	70 Yb	71 Cp
------------	----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Während *Lothar Meyer* bei der Aufstellung seiner Tabelle an die Stellen, an denen sich keine bekannten Elemente unterbringen ließen, Striche setzte und in den folgenden Jahren hauptsächlich an der besseren Anordnung der bekannten Grundstoffe arbeitete und die einmal erkannte Periodizität für die verschiedensten physikalischen und chemischen Eigenschaften nachwies, füllten sich für *Mendelejeff* die Lücken seines Systems mit unbekannten Elementen, die er im Geist erschaute und deren Eigenschaften er aus denen der Nachbarelemente zu berechnen unternahm. Gerade die Voraussage der unbekannten Elemente, der bald danach die Bestätigung seiner Prophezeiungen folgte, hat den Namen *Mendelejeffs*, dieses Romantikers der Chemie, unsterblich gemacht.

Da die meisten Lücken des Periodischen Systems, die zu *Mendelejeffs* Zeiten noch bestanden, heute aus-

Vorstellungen von der Struktur der stofflichen Welt beeinflussen werden.

Schließlich erhebt sich die Frage, ob nicht ein weiterer Ausbau des natürlichen Systems der chemischen Elemente erfolgen sollte, in dem alle unsere heutigen chemischen und physikalischen Erkenntnisse von den Elementen verwandt werden.

Im Periodischen System finden sich noch drei Lücken, und zwar bei den Ordnungszahlen 61, 85 und 87 (vgl. Abb.).

Die Existenz der Lücke bei der Ordnungszahl 61 trat zum ersten Male in Erscheinung bei der von *Jul. Thomsen* im Jahre 1895 gewählten Darstellung des Periodischen Systems. Die spätere Auffindung der Ordnungszahlen der chemischen Elemente durch *Moseley* zeigte mit aller Deutlichkeit, daß hier zwischen den Elementen Neodym und Samarium ein Element fehlte. Da sich die Lücke innerhalb der dreiwertigen Erden befindet, schien es

\*) Nach einem Vortrag im Bezirksverein Groß-Berlin und Mark.

selbstverständlich, daß auch das **unbekannte Element 61** eine dreiwertige Erde sein müßte.

Seit der Einführung der Röntgenspektalanalyse hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Röntgenlinien des Elements 61 in Gemischen der benachbarten Erden nachzuweisen. Als erster glaubte *Hadding* 1922, dieses Element gefunden zu haben<sup>1)</sup>. Er glaubte, die stärkste Linie der L-Serie  $La_1$  des Elements 61 in dem Spektrogramm eines Erdengemisches aus Fluocerit festgestellt zu haben. Einige Zeit später zog er diese Behauptung zurück und zeigte, daß die vermeintliche Linie nicht dem Element 61 angehörte, sondern die schwache  $L\beta_6$ -Linie des in dem Gemisch reichlich vorhandenen Cers war. Es ist zweifellos, daß das Zusammenfallen der Linien 61— $La_1$  und Ce— $L\beta_6$  bis heute viele Forscher zu der irrigen Annahme geführt hat, ihre Erdenpräparate enthielten kleine Mengen des Elements 61.

1926 teilten *Hopkins*, *Yntema* und *Harris*<sup>2)</sup> mit, sie hätten bei der Fraktionierung großer Mengen von Nd- und Sm-Salzen schwache optische Absorptionsbanden gefunden, die man bis dahin dem Neodym zuschrieb, die sich aber durch fortgesetzte Fraktionierung in einem Anteil verstärken ließen, der zwischen Nd und Sm lag. *Hopkins* und seine Mitarbeiter schrieben diese Banden dem unbekannten Element 61 zu. Sie gaben weiterhin an, daß die optischen Emissionsspektren von Nd und Sm 135 gemeinsame schwache Linien enthielten, die ebenfalls auf die Existenz einer in beiden Elementen enthaltenen Verunreinigung hinwiesen.

Schließlich glaubten sie, im Röntgenspektrogramm ihres Präparates zwei Linien der L-Serie von 61 erhalten zu haben, deren Wellenlängen allerdings nur ungefähr mit den für das Element 61 berechneten Linien  $La_1$  und  $L\beta_1$  übereinstimmten. Sie gaben dem neuen Element nach dem Staate Illinois den Namen Illinium.

Kurze Zeit danach meldeten *Rolla* und *Fernandes*<sup>3)</sup> in Florenz, sie hätten die fraglichen Absorptionsbanden schon früher beobachtet; sie nahmen die Priorität der Entdeckung für sich in Anspruch und benannten das Element Florentium.

*R. J. Meyer*<sup>4)</sup>, *R. Glocker*<sup>5)</sup> und ihre Mitarbeiter glaubten ebenfalls 1926, das Element 61 in schwerlöslichen Bromatfraktionen durch drei Linien der Röntgen-K-Serie nachgewiesen zu haben.

Man hatte den Eindruck, daß verschiedene Gruppen von Forschern fast gleichzeitig die hier noch fehlende Erde aufgefunden hätten. Dann kamen aber allmählich die Bedenken. *W. Prandtl*<sup>6)</sup> konnte aus großen Mengen von Erden kein Präparat gewinnen, das eine Spur der Röntgenlinien von 61 zeigte<sup>6a)</sup>. Er konnte ferner nachweisen, daß die von *Hopkins* erwähnten Absorptionsbanden, die Nd in verdünnter Lösung zeigt, immer dann besonders kräftig auftreten, wenn man kleine Mengen von Nd-Salzen zu großen Mengen von Sm-Salzen gibt, daß sie also keineswegs von einem zwischen Nd und Sm liegenden neuen Element stammen.

<sup>1)</sup> *A. Hadding*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **122**, 196 [1922].

<sup>2)</sup> *I. A. Harris*, *L. F. Yntema* u. *B. S. Hopkins*, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1597 [1926]; *Nature* **117**, 792 [1926].

<sup>3)</sup> *Rolla* u. *Fernandes*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **157**, 371 [1926], u. **160**, 191 [1927]; *Atti R. Accad. Lincei* (Roma), Rend. **4**, 498 [1926].

<sup>4)</sup> *R. J. Meyer*, *Schumacher* u. *Kotowski*, Naturwiss. **14**, 771 [1926].

<sup>5)</sup> *Dehlinger*, *Glocker* u. *Kaupp*, ebenda **14**, 772 [1926].

<sup>6)</sup> *W. Prandtl*, diese Ztschr. **39**, 897, 1333 [1926].

<sup>6a)</sup> Vgl. auch *S. Takvorian*, Compt. rend. Acad. Sciences **192**, 1220 u. 1372 [1931].

Auch in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt wurde über das Problem des Elements 61 gearbeitet<sup>7)</sup>. Zunächst konnten wir feststellen, daß das einzige von den Amerikanern bisher veröffentlichte Röntgenspektrogramm, das als Beweis für die Existenz des Illiniums dienen soll, zwar an den Stellen, wo die stärksten Linien der L-Serie des Elements 61 liegen müssen, schwache Linien aufweist, daß aber diese Linien in Wirklichkeit schwache Linien anderer Elemente sind, und zwar von Ce und V, von denen auch andere stärkere Linien auf der Aufnahme zu sehen sind. Auf Wunsch verschiedener Forscher wurden im Laufe der letzten 8 Jahre 15 Präparate röntgenspektroskopisch untersucht, in denen das Element 61 vermutet wurde. In keinem dieser Präparate ließ sich eine Spur des gesuchten Elementes nachweisen.

Ferner verarbeiteten wir etwa 100 kg Erden verschiedener Herkunft auf Fraktionen zwischen Nd und Sm, ohne daß sich eine Andeutung von 61 finden ließ. Darüber hinaus hatten wir Gelegenheit, Erdenfraktionen röntgenspektroskopisch zu untersuchen, die von der Auer-Gesellschaft aus sehr großen Mengen von Monazit gewonnen waren. Da bei der Fraktionierung dieser Monaziterden viele Kilogramm von Nd- und Sm-Salzen rein dargestellt wurden, ließen sich zwischen den beiden Elementen sehr weitgehende Fraktionierungen ausführen; aber auch die extremsten Endglieder dieser Trennungen (bei denen sich von Nd und Sm weit entfernte Erden ohne weiteres anreichern und nachweisen ließen) ergaben bei der röntgenspektroskopischen Prüfung niemals eine Andeutung vom Vorhandensein des Elements 61. Wenn die Angaben von *Hopkins* zuträfen, hätte man bei diesen Untersuchungen ein Element, das zehnmillionenmal seltener als seine Nachbarn Nd und Sm ist und in chemischer Beziehung zwischen ihnen steht, mit Sicherheit auffinden müssen.

Überblickt man diese negativen Resultate und nimmt hinzu, daß es keiner der vorhin genannten Forschergruppen bisher gelungen ist, das Element seit 1926 irgendwie anzureichern, sondern daß es in den letzten Jahren in der Literatur recht still um das Element 61 geworden ist, so kommt man zu dem Schluß, daß dieses Element noch keineswegs entdeckt ist. Wir stehen also hier vor der rätselhaften Erscheinung, daß innerhalb der dreiwertigen Erden, die einen recht gleichmäßigen Gang ihrer Häufigkeiten besitzen und deren Elektronenbau wir recht gut zu kennen glauben, ein Element fehlt.

Welches können nun die Gründe für dieses tatsächliche oder scheinbare Fehlen sein? — Die Erden sind ausgesprochen dreiwertige Elemente, ihre weitgehende chemische Ähnlichkeit läßt sie in der Natur immer alle zusammen vorkommen. Man kann hinsichtlich des Erdengehalts zwei Typen von Erdenmineralien unterscheiden: Bei dem einen herrschen die stärker basischen Cererden vor, und die schwächer basischen Yttererden sind in geringerer Menge vorhanden; bei dem anderen Typ sind dagegen die Yttererden die Hauptmenge und die Cererden zurückgedrängt. Immer aber ist der Gang der Konzentrationen von La bis Cp ein recht gleichmäßiger, und kein Erdenelement zeigt in einzelnen Mineralien eine besonders große Häufigkeit oder Seltenheit. — Außer den eigentlichen Erdenmineralien gibt es noch zahlreiche Mineralien, die Erden in kleiner Menge enthalten, es sind dies vor allem die Phosphate, Arseniate, Vanadate, Molybdate und Wolframate von Calcium, Strontium, Eisen und Blei. Die Erdenbestände dieser Mineralien haben z. T. eine Zusammensetzung, die weitgehend von den vorhin geschilderten Typen ab-

<sup>7)</sup> *I. u. W. Noddack*, bisher unveröffentlicht.

weicht. So konnten wir hier Erdgemische auffinden, deren Maximum der Konzentration bei den Elementen Sm-Eu-Gd liegt<sup>8)</sup>. Schon früher hatte man beobachtet, daß derartige Erdenbeimengungen unverhältnismäßig viel Eu enthalten<sup>9)</sup>. Für den bevorzugten Eintritt des Eu in derartige Mineralien hat man die Ähnlichkeit der Ionen-durchmesser von Eu, Ca und Sr verantwortlich gemacht<sup>10)</sup>.

Einige Erden, vor allem Eu und Sm, haben die Fähigkeit, unter gewissen Bedingungen in die zweiwertige Form überzugehen. Da die zweiwertigen Erden eine weitgehende Ähnlichkeit mit den Elementen Ca, Sr und Ba besitzen, ist der Gedanke aufgetaucht, daß vielleicht das unbekannte Element 61 ganz besonders die Neigung hätte, zweiwertig aufzutreten, daß es sich aus diesem Grunde von den übrigen Erden abgesondert habe und in die Mineralien der alkalischen Erden gegangen sei. Bisher haben allerdings die Versuche, das Element 61 in derartigen Mineralien nachzuweisen, keinen Erfolg gehabt.

Eine andere mögliche Ursache für das Fehlen dieses Elementes könnte in seiner Unbeständigkeit liegen. Da der rechte Nachbar von 61, das Element Sm, nach dem Befund von Hevesy<sup>11)</sup> radioaktiv ist, und zwar ein  $\alpha$ -Strahler, so könnte Element 61 vielleicht ein  $\beta$ -Strahler von nicht allzu großer Lebensdauer sein. Seine Konzentration innerhalb der Erden wäre dann schon so gering geworden, daß man es nicht mehr mit rein chemischen, sondern mit kombiniert chemischen und radioaktiven Methoden suchen müßte.

Man kann heute sagen, daß das Element 61 gerade durch die Tatsache, daß es innerhalb einer Elementgruppe von recht homogenen physikalischen und chemischen Eigenschaften fehlt, für den Chemiker und den Physiker an Interesse gewonnen hat.

Das Element 87 (vgl. die Abb.) steht unter dem Cäsium und wird nach *Mendelejeff* als Ekacäsium bezeichnet. Da die Alkalimetalle Li, Na, K, Rb und Cs eine Gruppe von Elementen mit recht regelmäßiger und eindeutiger Änderung der Eigenschaften darstellen, schien es möglich, daß sich das Ekacäsium in ähnlicher Weise hinter dem Cäsium versteckt, wie es Rb und Cs hinter dem K tun. Es sind daher seit langer Zeit immer wieder Versuche unternommen worden<sup>12)</sup>, das unbekannte Element durch fraktionierte Kristallisation aus Cäsiumsalzen zu gewinnen. In den so erhaltenen Präparaten suchte man das Element 87 durch sein optisches oder durch sein Röntgenspektrum nachzuweisen. Alle diese Untersuchungen hatten negative Resultate, bis auf eine Angabe von *Papish*<sup>13)</sup>, der angab, er habe aus 10 kg Samarskit ein Cs-Präparat gewonnen, das einige Röntgenlinien des Elements 87 zeigte. *Papish* erhielt sein Präparat in der Weise, daß er den gepulverten Samarskit im Chlorstrome erhitzte, die bei 1000° übergehenden Sublimat auffing und das in ihnen enthaltene Cäsium in Form seines Al-Alauns der fraktionierten Kristallisation unterwarf. Die am schwersten löslichen Fraktionen enthalten nach seiner Ansicht das Element 87

angereichert. Unterwirft man die Angaben von *Papish* einer kritischen Prüfung, so ist zunächst nicht recht ersichtlich, warum er als Ausgangsmaterial gerade den Samarskit wählte. Samarskit enthält zwar — wie viele andere Mineralien der letzten magmatischen Ausscheidungen — neben K die Elemente Rb und Cs angereichert, aber Cs ist gegenüber dem Rb durchaus nicht besonders angereichert (derartige Anreicherungen des Cs sind in einigen Feldspaten zu finden). Da nun *Papish*, wie seine Fraktionierungsversuche beweisen, in dem Element 87 eine direkte Fortsetzung der Eigenschaften der Reihe K, Rb, Cs vermutete, hätte er eigentlich als Ausgangsstoff ein besonders cäsiumreiches Mineral, wie etwa Pollux, wählen sollen. Vielleicht ließ sich *Papish* auch von dem Gedanken leiten, daß das Element 87 ein stabiles Endglied einer radioaktiven Reihe sei, und benutzte deshalb den uranhaltigen Samarskit.

In der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt<sup>14)</sup> wurden einige Versuche unternommen, Cäsiumsalze in Form von Aluminiumalaun und von Cäsiumantimonchlorid zu fraktionieren. Als Ausgangsmaterial wurden 30 kg Pollux und je etwa 20 kg Beryll, Samarskit, Gadolinit und Äschynit und 100 kg cäsiumhaltiges Konzentrat von Abraumsalzen benutzt. Der Aufschluß der Mineralien wurde teils im Chlorstrom, teils durch konzentrierte Schwefelsäure vorgenommen. In keiner Fraktion ließen sich die Röntgenlinien der L-Serie von 87 auffinden und auch die stärksten ultraroten Emissionslinien der Hauptserie des Ekacäsiums, deren ungefähre Lage man angeben kann, wurden nicht beobachtet.

Da es auch *Papish* trotz der Einfachheit des von ihm beschriebenen Verfahrens nicht gelungen zu sein scheint, sein Element anzureichern — wenigstens ließ sich in der Literatur der letzten Jahre keine Angabe darüber auffinden —, ist wohl die Auffindung des Elements 87 noch nicht gesichert.

Auch gegen die Stabilität des Kerns von 87 lassen sich Gründe anführen, und zwar dieselben Gründe, die gegen die Existenz des ebenfalls noch unentdeckten Elementes 85 sprechen. Beide Elemente stehen zwischen radioaktiven Grundstoffen, 87 zwischen der Emanation und dem Radium und 85 zwischen dem Polonium und der Emanation. Da sich oberhalb des Wismuts kein Element auffinden ließ, das ein stabiles Isotop besitzt, ist es recht wahrscheinlich, daß auch die Kerne von 85 und 87 nicht stabil sind. Bei den stabilen Elementen gilt die *Harkinssche* Regel, nach der jedes ungeradzahlige Element seltener ist als seine geradzahligen Nachbarn. Diese Regel läßt sich auf die radioaktiven Elemente übertragen in der Weise, daß bei ihnen die mittleren Lebensdauern der langlebigsten Isotopen derselben Regel folgen. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß unter den stabilen Elementen die 4- und 6-wertigen die häufigsten und die 1- und 7-wertigen die seltensten sind<sup>15)</sup>. Auch diese Regel gilt für die radioaktiven Elemente, wenn man statt der Häufigkeit die mittlere Lebensdauer der langlebigsten Isotopen einsetzt. Nun sind gerade die beiden noch unbekannten Elemente 87 und 85 ein- resp. siebenwertig. Es ist daher wahrscheinlich, daß man sie — wenn überhaupt — als sehr kurzlebige Radioelemente einer noch unbekannten Reihe auffinden wird. *Hahn*<sup>16)</sup> und *Hevesy*<sup>17)</sup> haben unabhängig

<sup>8)</sup> Auf die Gründe dieser abnormen Erdenverteilung soll an anderer Stelle eingegangen werden.

<sup>9)</sup> *Carobbi* u. *Restaine*, Atti d. Reale Accad. dei Napoli 32, 17 [1926].

<sup>10)</sup> *V. M. Goldschmidt*, Geochemische Verteilungsgesetze VII. (1926).

<sup>11)</sup> *G. v. Hevesy* u. *M. Pahl*, Nature 130, 846 [1932].

<sup>12)</sup> *Dennis* u. *Wykoff*, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 985 [1920]. *Newton Friend*, Nature 117, 789 [1926]. *Murmann*, Österr. Chemiker-Ztg. 29, 226 [1927]. Vgl. auch *Bainbridge*, Physical Rev. 34, 752 [1929].

<sup>13)</sup> *J. Papish* u. *E. Wainer*, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3818 [1931].

<sup>14)</sup> *I. u. W. Noddack*, bisher unveröffentlicht.

<sup>15)</sup> *I. u. W. Noddack*, Naturwiss. 18, 757 [1930].

<sup>16)</sup> *O. Hahn*, ebenda 14, 158 [1926]. *O. Hahn* u. *O. Erbacher*, Physikal. Ztschr. 27, 531 [1926].

<sup>17)</sup> *G. v. Hevesy*, Kong. Danske Vidensk. Selskab, mat., fisiske Medd. 7, 3 [1926]. *G. v. Hevesy* u. *Hobbie*, Ztschr. anorgan. Chem. 208, 107 [1932].

voneinander die Frage untersucht, ob eins dieser beiden Elemente bei einer bisher nicht beobachteten Verzweigung der drei bekannten radioaktiven Zerfallsreihen entsteht. Die Versuche verliefen negativ.

Außer diesen geschilderten ernsthaften Versuchen zur Auffindung der Elemente 85 und 87 findet man in der Literatur noch eine große Zahl von spekulativen Arbeiten, die sich mit den beiden Elementen beschäftigen. Zu diesen müssen auch die Angaben von Allison und seinen Mitarbeitern<sup>18)</sup> gerechnet werden, die mit Hilfe des magneto-optischen Effektes in den verschiedensten Materialien Spuren der Elemente 85 und 87 nachgewiesen haben wollen. Sie wollen die Elemente nicht nur in Konzentrationen von  $10^{-8}$  bis  $10^{-10}$  nachweisen, sondern sie geben sogar — ohne den erfolgreichen Versuch der Anreicherung zu unternehmen — an, welche Verbindungstypen und Isotopenzusammensetzung die beiden Elemente haben, für die sie die Namen Alabamium und Virginium vorschlagen. Sie sind aber bisher jeden Beweis schuldig geblieben, daß der magneto-optische Effekt überhaupt ein Reagens auf Elemente darstellt<sup>19)</sup>.

Nehmen wir an, die drei besprochenen Lücken mit den Ordnungszahlen 61, 85 und 87 wären ausgefüllt oder es wäre der Nachweis gelungen, daß hier keine Elemente von erheblicher Stabilität stehen können, — wäre dann das System der Elemente vollständig?

Als erstes und leichtestes Element gilt der Wasserstoff mit der Ordnungszahl 1. Zuweilen schreibt man vor ihn noch das Elektron mit seiner 1800mal kleineren Masse. Obwohl das Elektron sich an neutrale Atome unter Bildung negativer Ionen anlagert, die sich durch besondere chemische Eigenschaften auszeichnen, pflegt man doch das Elektron nicht als chemisches Element aufzufassen, da mit dem heutigen Elementbegriff die positive Kernladung unlösbar verbunden ist. Nun kommen aber die bereits erwähnten neuen stofflichen Einheiten hinzu: das Neutron und das Positron.

Das Neutron entsteht bei der Beschießung leichter Kerne mit  $\alpha$ -Strahlen. Im Gegensatz zu allen anderen bekannten stofflichen Einheiten besitzt es keine freie Ladung, sondern ist elektrisch neutral. Seine Masse ist wahrscheinlich gleich der des Wasserstoffkerns. Man kann den Weg der Neutronen bisher nicht verfolgen, da sie wegen ihrer elektrischen Neutralität keine Ionen und daher in der Wilsonkammer keine sichtbare Nebelspur bilden. Der einzige Beweis für die Existenz der Neutronen liegt in der Stoßwirkung auf Elementkerne, die zur Zertrümmerung dieser Kerne führt. Bisher ist die Entstehung eines Neutrons noch ein recht seltenes Naturereignis. Für den Chemiker ist das Neutron z. Z. noch etwas Wesenloses; da es keine Elektronenringe hat, soll es keine chemischen Eigenschaften besitzen.

Aber unser Wissen von den Neutronen befindet sich noch in den allerersten Anfängen, wir können nur schnelle Neutronen nachweisen und diese nur im Zustand des Verschwindens. Niemand kann angeben, ob nicht die chemischen Verbindungen, mit denen wir täglich umgehen, ununterbrochen von Neutronen durchlaufen werden, die infolge ihrer geringeren Geschwindigkeit keine Kernzertrümmerungen hervorrufen. Derartige langsame Neutronen — die übrigens nicht nur die Masse des Wasserstoffkerns, sondern auch ein Vielfaches

davon haben könnten — wären zwar nicht in der Lage, chemische Verbindungen im üblichen Sinne zu bilden, aber sie müßten durch ihren Stoß auf Atomkerne und durch Anlagerung Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit verursachen.

Ähnlich steht es mit dem Positron. Bei der Absorption der Höhenstrahlung und bei radioaktiven Prozessen hat man die Entstehung positiver Elektronen beobachtet. Diese positiven Elektronen sollen meist in einer „Zwillingsgeburt“ zusammen mit negativen Elektronen allein aus der Energie der absorbierten Strahlung entstehen. Sie scheinen nur ein sehr kurzes Leben zu führen, indem sie schon  $10^{-9}$  Sekunden nach ihrer Entstehung durch Rekombination mit negativen Elektronen unter Emission von Strahlung wieder verschwinden. — Aber auch hier erhebt sich die Frage: Haben denn alle Positronen ein so kurzes Leben? Und wenn es langlebige Positronen gibt, welche Funktion werden sie im stofflichen Geschehen ausüben?

Sowohl beim Neutron wie beim Positron dürfte sich die Erfahrung bestätigen, daß die anscheinend seltensten Erscheinungen in der Wissenschaft sich immer mehr vordrängen und ihren Platz beanspruchen — und es kann der Tag kommen, wo der Chemiker im eigenen Hause mit diesen neuen Eindringlingen wird rechnen müssen.

Wie steht es nun mit dem Ende des Periodischen Systems?

Das schwerste Element ist das Uran. Dieses Element ist gleichzeitig das Anfangsglied wenigstens einer der drei radioaktiven Reihen. Es ist bemerkenswert, daß gerade dieses letzte Element eine recht lange Lebensdauer hat und entsprechend gar nicht so selten ist. Warum bricht nun hinter dem Uran das System so plötzlich ab?

Man hat verschiedene Spekulationen über dieses interessante Problem angestellt. Man hat z. B. errechnet, daß beim Uran der innere Elektronenring, der sogenannte K-Ring, und die sogenannten Tauchbahnen schon dem Kern so nahe kommen, daß bei noch schwereren Elementen der stabile Aufbau der Elektronenhülle nicht mehr gewahrt wäre. Diese Hypothese hat nicht viel Wahrscheinlichkeit, da bei der geringen räumlichen Ausdehnung des Atomkerns weder die K-Ringe von Elementen, die dicht hinter dem Uran stehen, noch die bei diesen Elementen vorhandenen Tauchbahnen eine Instabilität der Elektronenhülle verursachen sollten, besonders da beim Uran keine derartigen Erscheinungen beobachtet worden sind. — Eine andere mehr geochemische Hypothese von V. M. Goldschmidt<sup>20)</sup> nimmt an, daß die unmittelbar auf das Uran folgenden Elemente infolge ihres siderophilen Charakters bei der Bildung der Erde in die Tiefe gesunken seien und uns daher unerschreibbar sind. Auch gegen diese Annahme lassen sich Gründe anführen.

Mit den Vorstellungen über eine gemeinsame Genesis der Elemente läßt sich ein plötzlicher Abbruch des Periodischen Systems beim Uran nicht vereinbaren. Es erscheint zwar möglich, daß die auf Uran folgenden Elemente, die sogenannten Transurane, mit steigender Ordnungszahl immer kurzlebiger und daher immer seltener werden. Die dicht hinter dem Uran stehenden geradzahigen Elemente 94 und 96 sollten jedoch unseren heutigen Mitteln noch erreichbar sein. Ihrer Entdeckung wird die möglichst genaue Voraussage ihrer Eigenschaften vorangehen müssen, und man darf wohl

<sup>18)</sup> F. Allison u. E. Murphy, Physical Rev. 35, 285 [1930]. Allison, Murphy, Bishop u. Sommer, ebenda 37, 1178 [1931]. Allison, Bishop u. Sommer, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 613, 616 [1932].

<sup>19)</sup> Vgl. auch Summerbell, Chem. Bulletin 19, 133 [1932].

<sup>20)</sup> Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze II, S. 23 [1924].

erwarten, daß sich gerade an dieser Stelle des Systems noch einige Überraschungen ergeben werden.

Würden wir nun nach solchen Elemententdeckungen jenseits des Urans, die uns vielleicht einen befriedigenden Abschluß des Systems bringen werden, ein natürliches System der Elemente besitzen, das allen Anforderungen entspricht? — Keineswegs!

Die Mehrzahl der chemischen Elemente besteht aus Isotopen gemischen, d. h. aus Einzelementen gleicher Kernladung, aber verschiedenen Atomgewichts. Man hat bald nach der ersten Kenntnis von der Existenz dieser Isotopen versucht, sie auf chemischem Wege zu trennen. Diese Versuche sind erfolglos geblieben. Die fortschreitende Physik hat uns dann gelehrt, daß die Chemie im wesentlichen durch die äußeren Elektronenringe der Elemente bedingt ist. Da Elemente gleicher Kernladung auch gleiche Elektronenanordnungen besitzen, sollten die Isotopen eines Elementes auch chemisch gleich sein.

Aber diese Behauptung war ein Dogma, so gut sie auch atomtheoretisch begründet schien. Sie muß daher das Schicksal aller Dogmen teilen, d. h. sie wird eines Tages widerlegt werden. Die ersten Anzeichen hierfür sind bereits vorhanden. Die Auffindung des schweren Wasserstoffisotops mit dem Atomgewicht 2 und die zu-

erst von Washburn<sup>21)</sup> erfolgreich versuchte Abtrennung durch Elektrolyse lassen erkennen, daß bei den Wasserstoffisotopen geringe Unterschiede im chemischen Verhalten, vor allem in der Reaktionsgeschwindigkeit, bestehen. Zwar haben die Wasserstoffisotopen Atomgewichtsunterschiede von 100%, wie sie sich bei keinem anderen Element wiederfinden werden, aber prinzipiell muß diese chemische Ungleichheit auch bei den anderen Isotopen bestehen, und man darf wohl die Erwartung aussprechen, daß sich auch bei ihnen neue Wege zur chemischen Trennung finden lassen.

Durch die Isotopen hat sich die Zahl der Elementelemente im Periodischen System von 92 auf etwa 260 erhöht. Man kann voraussehen, daß die Zeit kommen wird, wo man sich nicht mehr mit der Auffindung immer neuer Isotope begnügen, sondern versuchen wird, alle diese Einzelemente innerhalb eines neuen natürlichen Systems logisch miteinander zu verknüpfen. Diese neue Systematik wird alle Möglichkeiten der Aggregation aus den Urbausteinen umfassen und uns in die Lage versetzen — ganz wie Mendelejeffs System —, aus den Lücken auf die Existenz noch unbekannter Elementindividuen zu schließen. [A. 53.]

<sup>21)</sup> Washburn u. Urey, Proceed. National Acad. Sciences, Washington 18, 496 [1932].

## Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXI.<sup>1)</sup> Neue Anwendungen dielektrischer Untersuchungen für technische und analytische Messungen.<sup>2)</sup>

Von Prof. Dr. L. EBERT,

(Aus der Physik.-Chem. Abt. d. Chem. Inst. Würzburg.)

(Eingeg. 6. April 1934.)

### I. Grundlagen.

Messungen der Dielektrizitätskonstante (DK) sind für bestimmte praktische Aufgaben, auch für analytische Arbeiten, bisher schon gelegentlich empfohlen worden<sup>3)</sup>. Tatsächlich haben sie aber nur für bestimmte Zwecke und offenbar nur in beschränktem Umfange Boden gewonnen, obwohl DK-Messungen mit den heute verfügbaren technischen Mitteln einfach und rasch auszuführen sind, bei ausschließlich auf Flüssigkeiten beschränkter Anwendung sehr gut reproduzierbar sind, und ihre Empfindlichkeit dem Bedarf elastisch angepaßt werden kann. Bevor im folgenden auf eine Anzahl nützlicher Anwendungen hingewiesen wird, soll zu erläutern versucht werden, warum gerade die DK eine analytisch besonders dankbare Meßgröße ist, die selbst zwischen einander recht ähnlichen Stoffen oft überraschend große Unter-

schiede aufweist. Man kann diesen Sachverhalt im wesentlichen aus zwei Umständen verstehen:

a) die Größe der DK ist nicht durch eine einzelne charakteristische Moleküleigenschaft bestimmt, sondern gleichzeitig durch mehrere voneinander einigermaßen unabhängige Eigenschaften;

b) die Abhängigkeit des Zahlenwertes der DK von diesen Eigenschaften ist wegen der hierfür maßgebenden mathematischen Funktion besonders deutlich.

Zu a). Welche Moleküleigenschaften für die Größe der DK maßgebend sind, erkennt man aus einer genaueren Betrachtung des Schicksals eines Nichtleiters in einem elektrischen Felde, der sogen. dielektrischen Polarisation. Die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf einen Nichtleiter beobachtet man im allgemeinen in Kondensatoren.

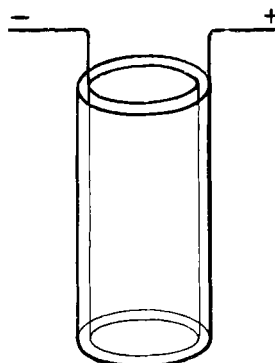


Abb. 1. Zylinderkondensator.

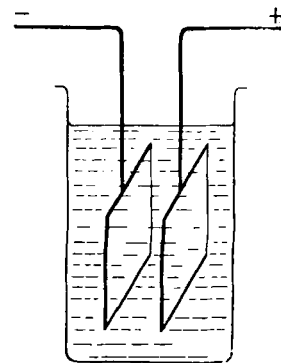


Abb. 2. Plattenkondensator.

Beispiele für die gebräuchlichsten Formen zeigen Abb. 1 (Zylinderkondensator) und Abb. 2 (Plattenkondensator, eingetaucht in ein Dielektrikum). Will man zwischen den Belegungen eines einseitig geerdeten Kondensators die Span-

<sup>1)</sup> In der Reihe „Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium“ wurden in dieser Zeitschrift bisher veröffentlicht: XVII. Scheibe, Linström, Schnettler, Ein Verfahren zur Steigerung der Genauigkeit in der quantitativen Emissionsspektralanalyse und seine Prüfung, 44, 145 [1931]. — XVIII. Klemm, Die Bedeutung magnetischer Messungen für chemische Fragen, 44, 250 [1931]. — XIX. Lieneberg, Automatische Gasanalyse in der chemischen Industrie durch Wärmeleitfähigkeitsmessung, 45, 531 [1932]. — XX. Wirth, Goldstein, Die Anwendung der Spektrographie bei der spezifischen Analyse und dem Nachweis von Dämpfen und Schwebstoffen, 45, 641 [1932]. — I—XVI sind aufgeführt 44, 145 [1931].

<sup>2)</sup> Vortrag am 14. Februar 1934 im Bezirksverein Groß-Berlin und Mark des V. d. Ch.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. E. Berliner u. R. Rüter, Kolloid-Ztschr. 47, 251 [1929]; L. Ebert u. E. Waldschmidt, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband S. 101 [1931]. Im folgenden sind wegen der besseren Definition der Messungsbedingungen nur Messungen an flüssigen Systemen (homogenen Flüssigkeiten oder sehr verdünnten Suspensionen) behandelt.