

95. Bohuslav Brauner: Ueber die Gase des Argon-Helium-Typus und das periodische System.

(Eingeg. am 2. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.

Bald nach der Entdeckung des Argons sind Dewar, Mendelejeff, Lothar Meyer, Berthelot, Nasini und andere Chemiker, darunter der Schreiber dieser Zeilen, der Ansicht von Lord Rayleigh und Ramsay, welche das neuentdeckte Gas für ein neues Element erklärten, entgegengetreten. Nach der Entdeckung des Heliums waren diese Stimmen verstummt und der Verfasser stand mit seiner Ansicht¹⁾), dass es sich bei diesen beiden neuen Gasen nicht um neue, in das periodische System einzureihende Elemente handelt, fast ganz vereinzelt²⁾.

Wie wenig auch hervorragende Theoretiker daran zweifeln, dass die neuen Gase neue Elemente sind, beweist der Umstand, dass das Argon und das Helium in alle neuesten Tabellen der Atomgewichte der Elemente Aufnahme gefunden haben.

In der letzten Zeit ist die Reihe der Gase des neuen Typus durch H. Ramsay und seine Mitarbeiter bedeutend vermehrt worden, sodass sie jetzt folgende Glieder zählt: Helium (Mol.-Gew. = 4), Neon (Mol.-Gew. = 20), Argon (Mol.-Gew. = 39.92), Metargon (Mol.-Gew. = ca. 40), Krypton (Mol.-Gew. = ca. 40) und Xenon (Mol.-Gew. = ca. 65).

Mit Rücksicht auf den glänzenden Erfolg, den der Vortrag des genialen englischen Experimentators³⁾ vor dieser Gesellschaft bildete, und auf die in demselben scheinbar nachgewiesene Uebereinstimmung der für diese neuen Gase ermittelten »Atomgewichte« mit dem periodischen System könnte es wohl als ein eitles Unternehmen angesehen werden, Zweifel in Bezug auf eine so »allgemein anerkannte Wahrheit« — dass alle genannten Gase neue Elemente sind — aussprechen zu wollen. Und doch liegen zwei wichtige Umstände vor, welche dem Verfasser Muth einflössen, seine Fachgenossen

¹⁾ Brauner, Chem. News (1895) 71, 271 und (1896) 74, 223.

²⁾ In ähnlicher Weise fast ganz vereinzelt stand der Verfasser, als er im Jahre 1878 (diese Berichte 11, 872) den Schlussfolgerungen von Nilson und Pettersson, welche das Beryllium für dreiwerthig erklärten und daraufhin eine wesentliche Modification des periodischen Systems vorschlugen, entgegnetrat und die zweiwerthige Natur des Berylliums vertheidigte. Eine wiederholte Hervorhebung der Grundsätze des periodischen Systems (diese Berichte 14, 53) veranlasste neue Versuche der Hrn. Nilson und Pettersson (diese Berichte 17, 987), welche die zweiwerthige Natur des Berylliums endgültig bewiesen, sodass das periodische System aus dem langjährigen Kampfe siegreich hervorgegangen ist.

³⁾ Ramsay, diese Berichte 31, 3111—3121.

nochmals darauf aufmerksam zu machen, dass das vorliegende Problem der Betrachtung von einem — von dem allgemein angenommenen abweichenden — Standpunkte nicht unwerth ist.

Der erste Umstand ist das Erscheinen der sehr beachtenswerthen Abhandlung von Augusto Piccini: »Das periodische System der Elemente von Mendelejeff und die neuen Bestandtheile der atmosphärischen Luft«¹⁾). Der italienische Forscher, welcher — wie nur Wenige — tief in das innerste Wesen der grossartigen Generalisation Mendelejef's eingedrungen ist, führt hochwichtige Argumente an, zum Beweise, dass die neuen Gase keine Verbindungen liefernden Elemente sind und deshalb zu dem periodischen System der Elemente in keiner Beziehung stehen.

Ich glaube, dass jetzt der Augenblick gekommen ist, wo es mir erlaubt sein dürfte, die Ansichten, zu denen ich beim Studium dieses Gegenstandes gekommen bin, und welche von denen Piccini's theilweise abweichen, auszusprechen.

Der zweite hochwichtige Umstand ist die Entdeckung des Metargons. Das Spectrum dieses verhältnissmässig wenig flüchtigen Gases wurde von Baly studirt und die Wellenlängen der Linien wurden von ihm annähernd gemessen, aber Schuster²⁾ zeigte, dass dieses Spectrum mit dem sogenannten Swan'schen Spectrum des Kohlenstoffs identisch ist. Daraus ergiebt sich für jeden Chemiker der einzige mögliche, streng logische Schluss: dass im Metargon eine Verbindung des Kohlenstoffs vorliegt.

Alle bisher untersuchten Gase des neuen (Argon-Helium) Typus zeigen für den Factor von Laplace ($\frac{c}{c_1}$) den Werth von 1.66. Dies bedeutet, dass ihre Moleküle nur translatorische und keine innere Energie besitzen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass Systeme von Atomen, welche unter Bedingungen, bei welchen ein Maximum der Entropie erreicht wurde, zusammengetreten sind, sich kinetisch gerade so, wie einatomige Moleküle, verhalten werden, und mit der grossen Energieabgabe bei ihrer Bildung würde auch der Umstand zusammenhängen, dass die neuen Gase nicht reactionsfähig sind.

Wenn Hr. Ramsay auf den gefundenen Factor $\frac{c}{c_1} = 1.66$ seine Ansicht basirt, dass alle Gase des neuen Typus einatomig sind, und — da sie auch ein eigenthümliches Spectrum besitzen — dass sie aus freien Atomen neuer Elemente bestehen, so wird diese Theorie stark erschüttert, wenn wir bedenken, dass auch das Metargon den Factor $\frac{c}{c_1} = 1.66$ besitzt. Da das Molekulargewicht des

¹⁾ Piccini, Zeitschr. anorg. Chemie 19, 295—305.

²⁾ Schuster, Nature 58, 119, 296.

Metargons ca. 40 beträgt und darin wenigstens ein Atom Kohlenstoff (= 12) enthalten ist, so muss es daneben noch ein oder mehrere Atome von Elementen enthalten, welche das Gewicht von zusammen 28 ausmachen¹⁾). Daraus folgt aber streng logisch: »Nicht alle Gase, welche den Factor $\frac{c}{c_1} = 1,66$ besitzen, sind notwendiger Weise einatomig.«

Im Lichte dieser Erwägung gewinnen aber andere Argumente gegen die einatomige, elementare Natur der neuen Gase eine viel grössere Wahrscheinlichkeit, als sie für sich allein besitzen würden. Die neuen Gase zeigen keine chemische Reactionsfähigkeit, und damit hängt der Umstand zusammen, dass sie mit aus wahren Element-Atomen gebildeten einfachen Körpern die Unzerlegbarkeit gemeinschaftlich haben. Alle bisher bekannten aus Element-Atomen gleicher Art bestehenden einfachen Körper sind reactionsfähig. Man nimmt allgemein an, dass die Vermehrung der Atome gleicher Art im Molekül eines einfachen Körpers — die Polymerisation — unter positiver Wärmetönung vor sich geht. Damit erklärt sich, dass der rothe Phosphor weniger leicht reagirt als weisser Phosphor und dieser weniger leicht als Phosphordampf. Umgekehrt muss also ein freies Atom leichter reagiren und über mehr Energie verfügen, als ein im Molekül gebundenes, woraus sich eine Menge Reactionen erklärt, welche der nascirende Wasserstoff oder Sauerstoff eingeht, nicht aber die zu Molekülen H_2 und O_2 vereinigten Elemente²⁾.

Die grosse Reactionsfähigkeit des freien Fluors suchte ich unter Hinweis auf die durch Moissan bedeutend geringer gefundene Gasdichte, als sie sich für F_2 berechnet, dadurch zu erklären, dass das Fluorgas theilweise aus freien Fluoratomen besteht. Da nun den neuen Gasen die Grundeigenschaft der Elementaratomye, sich mit anderen Atomen zu verbinden, abgeht, so ist die Annahme, dass die Moleküle der neuen Gase aus freien Atomen bestehen, höchst unwahrscheinlich, wenn nicht geradezu unzulässig.

Die »Instanz« des Metargons erlaubt wiederum den streng logischen Schluss:

»Nicht alle Gase, welche keine Reactionsfähigkeit zeigen und welche die damit zusammenhängende Unzerlegbarkeit besitzen, bestehen aus freien Elementaratomyen.«

¹⁾ Nur beiläufig bemerkte ich, dass das Molekulargewicht eines C_2O : 40, d. i. gleich dem des Metargons sein würde. Ist es ferner ein blosser Zufall, dass das Molekül des Heliums = 4 genau zweimal so schwer ist, als das Molekül des Wasserstoffs?

²⁾ Das endothermische Ozon O_3 ist in Uebereinstimmung mit dem Gesagten reactionsfähiger als O_2 .

Aus dem von Piccini (l. c.) und in den obigen Zeilen Gesagten ergiebt sich, dass es unnöthig ist, die Einreihung von chemischen Individuen in das periodische System zu erörtern, welche keine selbstständigen Elemente solcher Art sind, die die Grundlage dieses Systems bilden, sondern viel wahrscheinlicher höchst exothermische Verbindungen von Element-Atomen gleicher oder ungleicher Art, die unter uns ganz unbekannten Bedingungen entstanden sind. — Trotzdem sei doch noch bemerkt, dass auch — angenommen es wären wirklich neue Elemente, welche keine Verbindungen liefern — am Ende der unpaaren Reihen (und der Reihe der typischen Elemente) in der achten Gruppe des Mendelejeff'schen Systems für dieselben kein Platz vorhanden ist. Aus dem Wesen des periodischen Systems ergiebt sich, dass die achte Gruppe einen Uebergang von den paaren Reihen, welche mit Schwermetallen enden, zu den unpaaren Reihen, welche mit Schwermetallen beginnen, bildet; dagegen ändern sich bei dem Uebergang von Fluor zum Natrium, von Chlor zum Kalium, von Brom zum Rubidium und von Jod zum Cäsium die Eigenschaften sprunghweise. Diese Elementenpaare (und die unmittelbar darauf folgenden Calcium, Strontium und Baryum) besitzen die grössten Werthe des Atomvolums unter allen Elementen, das nach Mendelejeff eine Function der Entfernung ihrer Atomcentra von einander und der damit innig zusammenhängenden, grossen Reactionsfähigkeit bildet. Auf den höchsten Theilen der Lothar Meyer'schen Curve, wo die genannten Elemente stehen, können unmöglich inactive Elemente ihren Platz finden, denn die Werthe für die Atomvolumina an den entsprechenden Stellen der Curve würden 18, 35, 44 und 50 betragen, während inactive Elemente wenig mehr als Null betragende Werthe für Atomvolumina besitzen müssten.

Auch die Siedepunkte der neuen Gase sind durchwegs viel niedriger, als sie nach der Regel von Carnelley für Elemente, die zwischen Fluor und Natrium, Chlor und Kalium, Brom und Rubidium etc. liegen würden, zu erwarten wären.

Es ist zu beachten, dass das periodische System der Elemente keine blosse Atomgewichtstafel ist; das Einreihen eines Argons mit dem »Atomgewicht« = 40 zwischen das Chlor (35.5) und das Kalium (39.1) ist ebenso unzulässig wie das Einreihen desselben zwischen das Kalium und Calcium (40) oder zwischen das letztere und das Scandium (44). Ebenso absurd wäre das Einreihen des Tellurs mit dem von mir gefundenen¹⁾ abnormalen Atomgewicht von 127.7 zwischen das Jod (126.9) und das Cäsium (132.9).

Die Wissenschaft ist Hrn. Ramsay für die Aufklärung der Natur des von Cavendish aus der Luft erhaltenen Residuums und

¹⁾ Brauner, Monatsh. f. Chem. 10, 411—457.

die mühevolle Trennung und Untersuchung seiner Bestandtheile zum grössten Danke verpflichtet, und sieht besonders dem weiteren Studium des Metargons mit dem grössten Interesse entgegen; doch bleiben seine Verdienste gleich gross, wenn es sich bei den neuen Gasen nicht um die Entdeckung einer Reihe neuer Elemente, sondern um eine hochinteressante Reihe inaktiver Verbindungen (oder allotroper Modificationen) ganz neuer Art handelt.

Prag, am 28. Februar 1899

96. W. Marckwald und S. Axelrod: Ueber die optisch-active α -Methyläpfelsäure (2-Methyl-2-butanoldisäure).

[Aus dem II. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. März.)

In einer Mittheilung über die optisch-active Valeriansäure haben O. Schütz und W. Marckwald¹⁾ auf die Thatsache hingewiesen, dass, abgesehen von einigen Verbindungen, deren Constitution nicht als ganz feststehend anzusehen ist, nur solche optisch-activen Verbindungen bekannt geworden sind, bei welchen das asymmetrische Kohlenstoffatom mit einem Wasserstoffatom neben drei anderen Atomen oder Radicalen verbunden ist. Versuche, solche optisch-activen Verbindungen synthetisch darzustellen, deren asymmetrisches Wasserstoffatom nicht direct mit Wasserstoff verbunden ist, hat der Eine von uns damals in Aussicht gestellt.

Inzwischen hat Fréd Swarts²⁾ die Chlorbromfluoresigsäure in ihre Bestandtheile zu zerlegen versucht, ohne indessen über die ersten Versuchsstadien hinaus zu gelangen.

Schütz und Marckwald hatten bereits versucht, die active Valeriansäure zu bromiren, waren dabei aber nur zur inaktiven Brommethyläthylessigsäure gelangt, indem Racemisirung eingetreten war. Wir hofften, durch Oxydation der activen Valeriansäure mittels Kaliumpermanganat, also durch die gleiche Reaction, durch welche Miller³⁾ die inactive Methyläthylessigsäure in die entsprechende α -Oxysäure: $C_2H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2H$, umgewandelt hat, zu der activen α -Oxy-methyläthylessigsäure zu gelangen. Aber obwohl die Reaction in ganz

¹⁾ Diese Berichte 29, 52. Wir hatten bei Veröffentlichung dieser Untersuchung übersiehen, dass H. J. Taverne (Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 13, 187) die reine d -Methyläthylessigsäure als ein Spaltungsproduct des Convolvulins erhalten hatte. O. Schütz und W. Marckwald.

²⁾ Mémoires publ. d. l'académie royale de Belgique. — 1896.

³⁾ Ann. d. Chem. 200, 282.