

Die Titration mit 1 Mol.-Gewicht Kalihydrat unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator gab keine ganz scharfen Resultate: 0.3055 g Sbst. verbrauchten 7.46 cem  $\frac{n}{7}$ -KOH; berechnet 7.97 cem. 0.1568 » » » 3.91 » » » 4.09 » .

Silbersalz. Wird Silbernitrat zu einer Lösung von Diphenylurazinnatrium hinzugefügt und dann gekocht, so entsteht das Monosilbersalz als amorpher Niederschlag. Das Salz ist gegen Licht recht beständig; beim Erhitzen färbt es sich bei 188° dunkel und zersetzt sich bei 204° unter Entwicklung von Isocyanatdämpfen.

0.2264 g Sbst.: 0.0648 g Ag.

$C_{14}H_{11}O_2N_4Ag$ . Ber. Ag 28.77. Gef. Ag 28.62.

Chicago, 1. August 1901.

## 82. Heinrich Biltz: Zur Kenntniss des Perioden-Systems der Elemente.

(Eingegangen am 18. Januar 1902.)

Die Periodicität, die in der nach den Atomgewichten geordneten Reihe der Elemente herrscht, macht sich eindeutig in der Lothar Meyer'schen<sup>1)</sup> Atomvolumcurve geltend. An ihr ist in der Folgezeit auch nichts geändert worden. Für die praktischen Zwecke des Unterrichts ist aber diese Curve weniger bequem, da die an entsprechenden Stellen der Curve stehenden Elemente — abgesehen von den an den Wendepunkten der Curve stehenden Elementen — sich nicht deutlich genug hervorheben.

Deshalb hat sich für Unterrichtszwecke das Mendelejeff'sche Schema<sup>2)</sup> mehr eingebürgert, bei dem die Elementenreihe in eine Anzahl von Gruppen abgetheilt ist, die in der Weise unter einander angeordnet sind, dass chemisch verwandte Elemente mit — im Allgemeinen — gleicher Werthigkeit unter einander stehen.

Bei dieser Eintheilung ist es aber nicht gelungen, einem jeden Elemente einen eindeutigen Platz zu geben, wie zahlreiche Versuche, das Schema zu verbessern, zeigen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Lothar Meyer, Ann. d. Chem. Suppl. 7, 354 [1870].

<sup>2)</sup> D. Mendelejeff, Ann. d. Chem. Suppl. 8, 133 [1872], Ostwald's Klassiker 68, 56.

<sup>3)</sup> Ein näheres Studium des Periodensystems führt die Berechtigung der Worte vor Augen, die vor kurzem W. Ramsay und M. W. Travers über das System äusserten: »Ein Studium dieses Systems ist ein etwas schmerzhaftes Vergnügen; denn obgleich die Eigenschaften der Elemente sich unzweifelhaft qualitativ ändern und sich annähernd quantitative Beziehungen zu ihrer Stellung im periodischen System zeigen, sind doch unerklärliche Unregelmässigkeiten vorhanden, die uns hoffen lassen, dass eine noch weiter reichende Generalisirung entdeckt werden kann.« (Zeitschr. für physikal. Chem. 38, 689 [1901].)

Jedem Chemielehrer wird die Sonderstellung, die die Elemente Eisen, Kobalt, Nickel; Ruthenium, Rhodium, Palladium; Osmium, Iridium, Platin einnehmen, Schwierigkeiten bereiten; Schwierigkeiten, an die man sich zwar allmählich gewöhnt, die aber jedesmal dann wieder deutlicher entgegentreten, wenn man in die Lage kommt, Anfängern das System darzustellen. Ähnliche Schwierigkeiten finden sich bei den Metallen der seltenen Erden; auch ist schliesslich die isolirte Stellung des Mangans auffallend.

Alle diese Schwierigkeiten fallen fort, wenn man mit einem Grundsatz bricht, der, so lange es ein natürliches System der Elemente giebt, stets aufrecht erhalten worden ist; nämlich dem Grundsatz, jeden Platz im Systeme mit nur einem Elemente zu besetzen. Die Berechtigung für eine Zusammenfassung mehrerer Elemente liegt in ihrer nahen Verwandtschaft, die übrigens auch in der Lothar Meyer'schen Atomvolumencurve zu Tage tritt, und zwar dadurch, dass in ihr die Elemente einer solchen Gruppe ausserordentlich nahe zusammen liegen. Elemente in dieser Weise zusammenzunehmen, ist eine Willkür; aber ohne Willkür ist auch die Mendelejeff'sche Tabelle nicht aufgestellt. Im Folgenden seien die Consequenzen dieser Anschauung gezogen und ihre Berechtigung im Einzelnen nachgewiesen.

Gruppen chemisch nahestehender Elemente von fast gleichem Atomgewichte sind: 1. Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt; 2. Ruthenium, Rhodium, Palladium; 3. Osmium, Iridium, Platin. Jede von diesen Gruppen nimmt nach meiner Meinung im System die Stelle eines Elements ein: die erste die Stelle des Mangans, die beiden anderen die Stellen der Homologen des Mangans, die bisher nicht besetzt waren.

Um diesem Gedanken der Zusammenfassung in einfacher Weise Ausdruck zu verleihen, ist es zweckmässig, eine solche Gruppe nach dem bestbekannten ihrer Elemente zu benennen und sie schriftlich durch das Symbol dieses Elements mit vorgesetztem Summenzeichen  $\Sigma$  wiederzugeben. Die erste der genannten drei Gruppen ist die Eisen- $\Sigma$ Fe, die zweite die Palladiumgruppe  $\Sigma$ Pd, die dritte die Platingruppe  $\Sigma$ Pt.

Wenn auch die Elemente einer jeden dieser drei Gruppen als solche und in ihren Verbindungen einander sehr nahe stehen, wofür ein Nachweis an dieser Stelle sich erübrigt, so sind andererseits auch reichlich Verschiedenheiten vorhanden, die eine Anordnung der zehn Elemente zu einer kleinen Untertabelle ermöglichen.

Dem Nickel entspricht Palladium und Platin. Bei diesen Elementen ist die Zweiwerthigkeit ausgeprägt. Vom zweiwerthigen

Metalle leiten sich die Alkalimetalldoppelnitrite  $K_4[Ni(NO_2)_6]^{1)}$ ;  $K_2[Pd(NO_2)_4]$ ;  $K_2[Pt(NO_2)_4]$  ab; ebenso die complexen Ammoniakadditionsproducte, ausser dem Platin, von dem auch das vierwerthige Metall beständige Amminverbindungen bildet. Die complexen Alkalimetalldoppelcyanide sind nach der Formel  $K_2[Me(CN)_4]$  zusammengesetzt; ihnen entsprechen complexe Alkalimetalldoppelhalogenide, z. B.  $K_2[PdCl_4]$ . Zu bemerken ist, dass eine Reihe Verbindungen sich vom vierwerthigen Platin und vom vierwerthigen Palladium ableitet, dass dagegen beim Nickel Verbindungen bekannt sind, die zu der dreiverthigen Form des Elements gehören.

Dem Kobalt entspricht Rhodium und Iridium. Neben anderen Werthigkeitsstufen sind diese Metalle durch die Dreiverthigkeit ausgezeichnet. Von der dreiverthigen Form leiten sich die beständigen Alkalimetalldoppelnitrite ab, die dem bekannten Kaliumkobaltihexanitrit  $K_3[Co(NO_2)_6]$  entsprechend zusammengesetzt sind. Ausgezeichnet sind alle drei Metalle durch ihre prächtigen Amminverbindungen. Besonders erwähnt seien die bei allen drei Elementen vertretenen Purpureosalze, z. B.  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ ;  $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ ;  $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$ , die Roseosalze, z. B.  $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ , die Luteosalze, z. B.  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ;  $[Rh(NH_3)_6]Cl_3$ , die Praseosalze  $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$  und  $[Ir(NH_3)_4Cl_2]Cl$ . Die Alkalimetalldoppelcyanide entsprechen den Formeln  $K_4[Me(CN)_6]$  und  $K_3[Me(CN)_6]$ ; und zwar sind die nach dem zweiten Typus gebildeten Alkalimetalldoppelcyanide beständiger; vom Rhodium fehlt das nach der ersten Formel gebildete Salz zur Zeit.

Dem Mangan und Eisen entsprechen Ruthenium<sup>2)</sup> und Osmium. In Salzen haben diese vier Metalle die verschiedenste Werthigkeit. Charakteristisch und bei den bisher erwähnten Metallen nicht

<sup>1)</sup> In den Formeln der complexen Verbindungen halte ich es für zweckmässig, den Complextheil durch eine eckige Klammer zu umschliessen; vgl. meine experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. Kiel 1898, S. 63.

<sup>2)</sup> Schon Lothar Meyer hatte in seiner ersten Publication vom Jahre 1870 (Ann. d. Chem. Suppl. 7, 356 [1870]) Ruthenium und Osmium als Homologe des Mangans aufgefasst. Ebenso war Mendelejeff bei seiner ersten Veröffentlichung des Systems (Zeitschr. für Chemie 12, 405 [1869]) mit dem Ruthenium verfahren, während er dem Osmium, durch das damals zu hoch bestimmte Atomgewicht veranlasst, einen anderen Platz anwies. Erst in seiner ausführlichen Annalen-Publication (Ann. d. Chem. Suppl. 8, 146, 159 [1872]) hat Mendelejeff das Mangan isolirt und andererseits die Eisenmetalle, die Palladiummetalle und die Platinmetalle als »Gruppe 8« abgesondert, bemerkt allerdings (Ann. d. Chem. Suppl. 8, 205 Anm. [1872]), dass Ruthenium und Osmium vielleicht doch die entsprechenden leeren Stellen in der Manganreihe einnehmen könnten. Neuerdings hat H. Staigmüller (Zeitschr. für physikal. Chem. 39, 247 [1901]) auf die alte Lothar Meyer-

vertreten sind die wichtigen Säuren, die sich von diesen Metallen ableiten, die aber nur in Salzen bekannt sind, z. B.  $K_2MnO_4$ ;  $K_2FeO_4$ ;  $K_2RuO_4$ ;  $K_2OsO_4$ . Mangan und Ruthenium, die einander besonders nahe stehen, bilden auch Uebersäuren, in denen das Metall siebenwerthig anzunehmen ist,  $KMnO_4$  und  $KRuO_4$ . Analog sind beide Dioxyde,  $MnO_2$  und  $RuO_2$ ; ihnen entspricht beim Eisen das Disulfid  $Fe_2S_2$ , der bekannte Schwefelkies. Osmium und Ruthenium bilden andererseits die durch ihre Leichtflüchtigkeit ausgezeichneten Tetroxyde  $OsO_4$  und  $RuO_4$ . Die nahe Verwandtschaft von Eisen und Mangan<sup>1)</sup> ist schliesslich zu bekannt, als dass sie besonders hervorgehoben werden müsste. Alkalimetalldoppelnitrite fehlen bei allen vier Metallen, mit Ausnahme des Rutheniums, von dem sich das Kaliumrutheniumnitrit,  $K_3[Ru(NO_2)_6]$ , ableitet. Die Fähigkeit zur Amminbildung ist wenig ausgeprägt, namentlich wenig beim Eisen und Mangan. Die complexen Alkalimetalldoppelcyanide entsprechen den Formeln  $K_4[Me(CN)_6] + 3H_2O$ ; doch bilden Eisen und Mangan auch Doppelcyanide nach der Formel  $K_3[Me(CN)_6]$ , die einander isomorph sind. Sämmtliche vier Metalle bilden in ihrer dreierwerthigen Form mit den Alkalimetallchloriden complexe Doppelhalogenide, von denen folgende erwähnt seien:  $K_2[MnF_5]$ ;  $K_2[FeF_5]$ ;  $Ca_2[FeCl_5]$ ;  $K_2[RuCl_5]$ ;  $(NH_4)_2[OsCl_5]$ ; von der vierwerthigen Form dieser Metalle leiten sich folgende Doppelhalogenide ab:  $K_2[MnF_6]$ ;  $K_2[RuCl_6]$ ;  $K_2[OsCl_6]$ .

Für die Classification der besprochenen zehn Elemente ergibt sich aus dieser Betrachtung die folgende Anordnung:

Mn, Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

Mangan und Eisen nehmen in dieser Zusammenstellung unzweifelhaft die Stelle eines Elementes sein. Erst<sup>2)</sup> die Zusammenfassung von Mangan und Eisen ermöglicht, die schon vielfach erkannten oder geahnten Beziehungen der zehn Elemente in einem Systeme klar zum Ausdrucke zu bringen.

sche Anordnung zurückgegriffen und die Elemente Mangan, Ruthenium, Osmium wieder zu einer Gruppe vereinigt. Allerdings geben sich ihm im Weiteren Schwierigkeiten mit der Unterbringung von Eisen und Kobalt, von denen er das erste zum Rhodium und Iridium stellt, das Kobalt aber aus der ganzen Sippe verwandter Elemente herausnimmt und — in einer wohl nicht ernstlich zu vertheidigenden Weise — zum Golde stellt. Diese Schwierigkeiten werden durch die oben von mir vorgeschlagene Zusammenfassung von Eisen und Mangan vermieden.

<sup>1)</sup> Es sei erwähnt, dass die R. Lorenz'sche Zwillingsregel (Zeitschr. für anorgan. Chem. 12, 329 [1896]) Mangan und Eisen als Zwillings Elemente zusammenfasst.

Kobalt ist, wie es von Seubert<sup>1)</sup>, Nernst<sup>2)</sup>, Holleman<sup>3)</sup> und wohl auch Anderen schon gethan, aber nicht zu allgemeiner Anerkennung gekommen ist, vor Nickel zu setzen, trotzdem sein Atomgewicht (59) grösser als das des Nickels (58.7) ist. Diese beiden Elemente bilden die dritte Ausnahme gegen die allgemeine Anordnung der Elemente nach der Grösse der Atomgewichte. Ebenso wie Argon (40) vor Kalium (39.15) und Tellur (127) vor Jod (126.85) zu stellen ist, ist auch Kobalt vor Nickel zu setzen.

Ruthenium und Osmium sind zweifelsohne die nächst höheren Homologen<sup>4)</sup> zu Mangan-Eisen.

Ebenso wie sich dem Mangan-Eisen aber Kobalt und Nickel anschliessen, schliessen sich dem Ruthenium das Rhodium und Palladium, dem Osmium das Iridium und Platin an.

Die genannten drei Gruppen<sup>5)</sup> sind, wie schon erwähnt, an die Stelle je eines Elementes des Systems zu setzen: die Eisengruppe an die Stelle, die bisher das Mangan allein eingenommen hatte, die Palladiumgruppe an die Stelle des nächst höheren Homologen, die Platingruppe an die Stelle des zweithöheren Homologen.

Es liegt der Gedanke nahe, dies Princip auch auf die Metalle der seltenen Erden auszudehnen, die in die bisher übliche Form des Systems unzweifelhaft nicht hineinpassen. Wohl hat das Lanthan zwischen dem Yttrium und Ytterbium einen geeigneten Platz. Das folgende Element Cer kann sich aber unmöglich den Elementen Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkon anschliessen und dem Thor vorausgehen. Man hat dem Cer bisher diese Stelle zugewiesen, einmal dem Systeme zu Liebe, dann aber auch deshalb, weil sich das Cer in einigen Ver-

<sup>1)</sup> K. Seubert, Ostwald's Klassiker 69, 131, Anm. 48 [1895].

<sup>2)</sup> W. Nernst, Theoretische Chemie. 2. Aufl. S. 185.

<sup>3)</sup> A. F. Holleman, Lehrbuch der anorganischen Chemie, übersetzt von W. Manchot. S. 272 [1900].

<sup>4)</sup> Das übrigens mit allem Vorbehalte von K. A. Hofmann (diese Berichte 34, 909 [1901]) in Aussicht gestellte nächst höhere Homologe des Mangans zeigt mit Ruthenium so grosse Aehnlichkeit, dass es sich mit ihm wohl als identisch erweisen wird. Sollte es von Ruthenium aber verschieden sein, so würde es sich dem Ruthenium in derselben Weise anschliessen, wie sich dem Mangan das Eisen anschliesst.

<sup>5)</sup> W. Nernst (Theoretische Chemie, 2. Aufl., S. 186 [1898]) äussert sich über diese drei Gruppen, zu denen er das Mangan nicht hinzurechnet: »die drei Triaden spielen also gleichsam die Rolle, die sonst je einem Elemente zukommt, aber gleichzeitig die Rolle von Elementen, die in das übrige Schema nicht recht hineinpassen wollen.« Der Gedanke der Zusammenfassung dieser Elemente hat demnach auch ihm nahegelegen, die Einordnung in das Schema ist ihm aber nicht geglückt, weil er der Eisengruppe das Mangan zufügte.

bindungen als vierwerthig erwiesen hat. Die beständigen Verbindungen des Cers leiten sich aber vom dreierwerthigen Cer ab, während Zirkon und Thor, zwischen denen das Cer im Systeme bisher steht, nie dreierwerthig sind. Es wurde ein besonderer Versuch angestellt, Cerhydroxyd auf seine Löslichkeit in Natriumhydroxydlösung zu prüfen; wie zu erwarten war, ergab sich, dass es auch bei längerem Erwärmen mit Natriumhydroxydlösung völlig unlöslich ist.

Demnach nimmt das Elementenpaar Lanthan und Cer die Stelle eines Elementes ein.

Diesen beiden Elementen schliessen sich aber sicher noch weitere Elemente an. Denn nachdem in aller Wahrscheinlichkeit das Hofmann'sche Euxerium mit dem Atomgewichte 145 die Stelle zwischen Niob und Tantal eingenommen hat, ist für die Elemente Praseodym und Neodym mit den Atomgewichten 140 und 144 keine andere Möglichkeit, als sie dem Lanthan und Cer anzureihen. Die Stelle, die das Didym bisher eingenommen hatte, entspricht dem Verhalten der Elemente in keiner Weise; ebenso wenig ist daran zu denken, dass sie den Platz, der bisher dem Cer zugewiesen war, einnehmen könnten. Es wären also die Metalle Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym als Cergruppe<sup>1)</sup> mit dem Zeichen  $\Sigma\text{Ce}$  an die Stelle des periodischen Systems einzuordnen, die bisher das Lanthan allein ausgefüllt hatte. In der That ist die chemische Verwandtschaft dieser vier Elemente ausserordentlich gross: die Verbindungen leiten sich im Wesentlichen von der dreierwerthigen Form der Metalle ab; die Hydroxyde sind stark basisch; sie absorbiren Kohlenstoffdioxid; die neutralen Carbonate  $\text{Me}_2(\text{CO}_3)_3$  sind beständig. Charakteristisch sind die schwer löslichen Oxalate  $\text{Me}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  und besonders die sehr schwer löslichen Kaliumdoppelsulfate  $\text{K}_3\text{Me}(\text{SO}_4)_3$ .

Eine Classification der übrigen Metalle der seltenen Erden scheint mir zur Zeit noch nicht möglich zu sein. Bei der grossen Aehnlichkeit dieser Metalle und ihrer Verbindungen wird die genauere Einordnung grosse Schwierigkeiten machen. Ob sich dem Scandium, Yttrium und Ytterbium ebenfalls Elemente unter Gruppenbildung anschliessen werden, lässt sich nicht sicher voraussagen, ist aber immer-

<sup>1)</sup> Auch Ostwald scheint eine derartige Zusammenfassung der Cermetalle für nicht ausgeschlossen zu halten. In seinen »Grundlinien der Anorganischen Chemie«, Leipzig 1900, S. 771, führt er in der Mendelejeff'schen Tabelle von den Cermetallen nur das Lanthan an der üblichen Stelle an, indem er ein »etc.« anfügt. Eine Erläuterung dieser Abkürzung ist im Texte nicht gegeben.

Nach Niederschrift dieser Abhandlung erschien im Chemischen Centralblatt 1902, I, 15, das Referat einer Arbeit von B. D. Steele, nach der ebenfalls die Metalle der seltenen Erden als eine Gruppe dreierwerthiger Elemente zusammenzufassen sind.

hin nicht unwahrscheinlich. Da die Chemie der seltenen Erden in jüngster Zeit wieder eifrig bearbeitet wird, ist eine Entscheidung darüber in absehbarer Zeit zu erwarten.

Die dargelegten Zusammenfassungen nahestehender Elemente ermöglichen die folgende einfache Anordnung des Systems:

### Periodensystem der Elemente.

He	Li	Be	B	C	N	O	F
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	$\Sigma$ Fe
Kr	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
X	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	$\Sigma$ Pd
	Ag	Cd	Jn	Sa	Sb	Te	J
	Cs	Ba	$\Sigma$ Ce		Ex		
			Yb		Ta	W	$\Sigma$ Pt
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
				Th		U	

### Untergruppen.

$\Sigma$ Ce = La Ce Pr Nd	$\Sigma$ Fe = Mn Fe	Co	Ni
	$\Sigma$ Pd = Ru	Rh	Pd
	$\Sigma$ Pt = Os	Ir	Pt

In dieser Anordnung setzt sich das System aus acht senkrechten Columnen zusammen, von denen die vierte und die achte an Stelle einzelner Elemente zum Theil auch Elementengruppen enthält, während die drei ersten und die drei übrig bleibenden Columnen nur einzelne Elemente enthalten.

Mir scheint, dass durch die vorgeschlagene Aenderung des Periodensystems nicht unerhebliche Schwierigkeiten, die der bisher üblichen Form des Systems anhafteten, beseitigt werden. Auf jeden Fall wird seine Verwendung im Unterrichte bequemer sein, als die der bisherigen Form des Systems. Es ist beabsichtigt, der durch die Neuordnung angezeigten Zusammengehörigkeit der Elemente nachzugehen und Lücken, welche die Tabellen entsprechender Verbindungen zeigen, auszufüllen.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die hier zu Gruppen vereinigten Elemente in der Natur vielfach vereint vorkommen und dass ihre Trennung ganz aussergewöhnliche analytische Schwierigkeiten bereitet, wie die Geschichte der Chemie dieser Elemente zur Genüge gezeigt hat.

Kiel, Universitätslaboratorium.