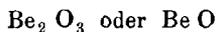


xylenol eine bei 174° schmelzende Oxytoluylsäure und die bereits von Burkhardt beschriebene Oxyterephthalsäure, aus dem 1, 2, 4 Orthoxylenol eine bei 198° schmelzende Oxytoluylsäure und eine Oxyphthalsäure, die mit der von Baeyer dargestellten nicht identisch ist. Auf diese Säuren wird sich meine nächste Mittheilung beziehen.

89. L. F. Nilson und Otto Pettersson: Ueber die spezifische Wärme des Berylliums.

(Eingegangen am 25. Februar; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Beryllium steht unter den Elementen ziemlich einzeln da. Obgleich es sowohl mit dem Aluminium als mit den Elementen der Magnesiumgruppe vielerlei Aehnlichkeiten zeigt, ist die Analogie nirgendswo so entscheidend, dass man es unbedingt der einen oder anderen Reihe zuzählen kann. Auch durch die Untersuchung der Berylliumverbindungen lässt es sich nicht entscheiden, ob das Berylliumoxyd



zu schreiben ist. Der ersteren Ansicht huldigte bekanntlich Berzelius und die wichtigen Gründe, die er dafür anführte ¹⁾, sind niemals widerlegt worden. Dennoch hat man sich allgemein in neuerer Zeit für die letztere Ansicht erklärt, nachdem Audejeu ²⁾ nachgewiesen, dass die Formeln vieler Berylliumverbindungen danach einfacher geschrieben werden können. Natürlich haben die Forscher immer danach gesucht, eine Isomorphie mit dem Beryllium und irgend einem anderen Element aufzufinden und man hat eine solche einerseits in der Krystallform der krystallisirten Thonerde und Beryllerde, andererseits in einem Zusammenkrystallisiren von Berylliumsulfat mit Magnesiumsulfat u. s. w. zu finden geglaubt. Debray ³⁾ hat aber bemerkt, dass das Berylliumoxyd ebenso gut in seiner Krystallform mit dem Zinkoxyd als mit der Thonerde übereinstimmt und das angebliche ⁴⁾ Zusammenkrystallisiren von Berylliumsulfat mit den Sulfaten der Metalle der Magnesiumreihe findet in Wirklichkeit nicht ⁵⁾ statt. Man kann deshalb die endgültige Entscheidung über die Formel der Berylliumverbindungen und über die wahre Grösse des Atomgewichts desselben nur von einer Bestimmung der spezifischen Wärme des Metalles erwarten und eine solche wäre wahrscheinlich längst schon unternommen worden, wenn nicht die Darstellung des metallischen

¹⁾ Lehrbuch der Chem. 5. Aufl. III, Bd, S. 1226.

²⁾ Ann. d. Phys. u. Chem. LVI, 3.

³⁾ Ann. de chim. et de phys. XLIV, 37.

⁴⁾ Klatzo, Journ. f. prakt. Chem. CVI, 235.

⁵⁾ Marignac, Arch. d. scienc. phys. et natur. XLVI, 193.

Berylliums in so reinem Zustand, dass man an dem Präparat die physikalischen Eigenschaften des Elementes studiren konnte von ausserordentlichen Schwierigkeiten begleitet wird.

Im letzten Jahre erschien eine vorläufige Mittheilung von Hrn. Reynold über die spec. Wärme des Berylliums. Der Verfasser hatte das Metall nach dem Vorgang von Wöhler, Debray u. M. durch Reduction von gasförmigen Chlorberyllium mit Natrium dargestellt und durch einen vorläufigen Versuch die specifische Wärme des Elementes übereinstimmend mit dem jetzt allgemein angenommenen Atomgewicht $Be = 9.4$, wonach Beryllium ein zweiwerthiges Metall wäre, gefunden.

Seit einigen Jahren mit der Reindarstellung der seltenen Metalle und der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften derselben beschäftigt ¹⁾, hatten wir über die Natur des Berylliums Erfahrungen gemacht, die mit dem Resultat der Reynold'schen Untersuchung wenig übereinstimmend waren.

Wir beeilten uns deshalb unsere Untersuchung über das Beryllium zu vollenden, um die so lange unsichere Frage über die wahre spec. Wärme und das wahre Atomgewicht desselben ausser allen Zweifel zu setzen. Wir geben in dem Folgenden nur eine Uebersicht unserer Resultate, welche nächstens in einer wissenschaftlichen Zeitschrift ausführlicher erscheinen werden.

Wir haben das Beryllium auch durch Reduction aus Chlorberyllium mit Natrium dargestellt, obgleich wir dabei einen von unseren Vorgängern ganz verschiedenen Weg einschlugen. Es lässt sich nach unseren Erfahrungen das Beryllium in keiner anderen Weise erhalten, denn alle unsere Versuche, das Metall durch Elektrolyse aus schmelzendem Chlorberyllium zu isoliren, scheiterten an dem Umstand, dass geschmolzenes Chlorberyllium auch für einen sehr starken Strom undurchdringlich ist. Chlorberyllium leitet also nicht die Electricität, ein Umstand, der vielleicht noch unbekannt sein mag. Als wir aus concentrirter wässriger Lösung von salzsaurer Beryllerde mit Quecksilber als Elektrode ein Berylliumamalgam darzustellen suchten, schied sich nichts als Beryllerde ab.

Debray leitete zur Darstellung des Metalls gasförmiges Chlorberyllium in einer Glasröhre über metallisches Natrium, das sich in einem Nachen von Porzellan oder Platin befand. Wir fanden, dass man nach dieser Methode ein äusserst unreines Präparat gewinnt, denn die Glas-, Porzellan- oder Platingefässe, in denen die Reduction geschieht, werden stark angegriffen, beinahe zerstört und das erhaltene Metall ist nur ein hellgraues Pulver, stark mit Silicium, Aluminium u. s. w. verunreinigt. Wir fanden auch, dass Eisen das einzige Material ist,

¹⁾ Diese Berichte VIII.

das bei dieser Operation widerstandsfähig ist und darauf gründeten wir folgendes Verfahren.

Ein massiver Cylinder aus weichem Eisen wurde auf der Drehbank ausgebohrt, so dass aus demselben ein hohler Cylinder mit sehr starken Wänden (etwa 3 Centimeter) entstand, der mit einer eisernen Schraube luftdicht verschlossen werden konnte. In denselben wurde schmelzendes Chlorberyllium eingegossen und darauf ein cylindrisch gegossenes Stück Natrium gelegt. Die Mengen von Chlorberyllium und Natrium waren so gewählt, dass von dem letzteren ein geringer Ueberschuss vorhanden war. Darauf wurde der massive eiserne Schraubendeckel, welcher mit übergreifenden, genau auf den Cylinder passenden Kanten versehen war, erwärmt aufgeschraubt, wodurch ein vollständiger Luftabschluss erreicht wurde, und danach der ganze Apparat in einem Windofen bis auf Rothglühhitze erhitzt.

Als der Apparat nachher geöffnet wurde, fanden wir, dass die Umsetzung eine vollkommene gewesen, der Cylinder enthielt eine weisse Masse von geschmolzenem Chlornatrium und in dem oberen Theil desselben hatte sich das metallische Beryllium als ein Gewebe von glänzenden mikroskopischen Krystallen angesammelt. Der eiserne Cylinder war sichtbar ganz unversehrt geblieben. Als ein anderes Mal der Cylinder anhaltend bis zum Weissglühen erhitzt wurde, fand man die Wände desselben angegriffen und im unteren Theil der Schmelze eine schwere, krystallinische Legirung von Beryllium mit Eisen, welche ein spec. Gewicht von 4.837 hatte.

Das Material, woraus das krystallisirte metallische Beryllium in obiger Weise gewonnen wurde, stammte aus gepulvertem, unedlen Smaragd, der durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat in grossen Graphitkugeln in der Hitze eines Porzellanofens aufgeschlossen wurde. Nachdem die Thonerde durch Krystallisation als Alaun grösstentheils entfernt war, wurde die Beryllerde in Ammoniumcarbonat aufgenommen und durch Kochen der Lösung wieder gefällt. Diese Operation, mehrmals wiederholt, lieferte eine Beryllerde, welche ausser Spuren von Calcium keine anderweitige Verunreinigungen enthielt. Als durch Glühen mit Kohle im Chlorstrom dann Chlorberyllium dargestellt wurde, blieb alles Calcium als Chlorcalcium zurück und wenn das Metall, wie wir später zeigen werden, eine kleine Menge Eisen enthält, so rührt dies nicht von dem Material, sondern von der Bereitung des Metalls im Eisengefäss her. Leider wird, wenn Beryllium oder Beryllerde und Kohle im Glasrohr mit Chlor geglüht werden, das Glas immer ein wenig angegriffen und nimmt ein porzellanartiges Aussehen an und dadurch erhält unser Metall eine sehr geringe Verunreinigung an Kieselsäure. Ausserdem enthält jedes durch Natrium reducirte Metall immer etwas Oxyd. Von anderen Beimengungen

aber ist das von uns dargestellte Metall vollkommen frei. Wir werden nun die Eigenschaften desselben näher angeben.

Das Metall bildet eine Masse von meistens mikroskopischen, aber bisweilen auch ohne Vergrößerung deutlich sichtbaren prismatischen Krystallen oder dendritische Aggregate von der Farbe und dem Glanze des Stahls. Es wurden auch geschmolzene Kugeln von Metall gefunden, wovon einige sogar einen Durchmesser von 2 Mm. hatten. An der Luft ist das Metall unveränderlich, entwickelt mit Wasser kein Wasserstoffgas, auch nicht beim Kochen, in verdünnten Säuren wie in alkalischen Hydraten ist es aber unter lebhafter Wasserstoffentwicklung besonders in der Wärme löslich. Selbst in der Rothglühhitze wird das Metall weder von Sauerstoff-, noch von Schwefelgas angegriffen, verbrennt aber im Chlorstrom erhitzt, unter lebhaftem Erglühen zu Chlorberyllium und etwas Eisenchlorid, eine kleine Menge Beryllerde hinterlassend.

Die Analyse des Metalls ergab folgendes Resultat:

1) 0.2013 Gr. Metall gaben in Salpetersäure gelöst einen Rückstand von 0.002 Gr. Kieselerde und die Lösung nach Abdampfen und Glühen 0.508 Gr. etwas gelblich gefärbtes Oxyd.

2) 0.3932 Gr. Metall wurden in verdünnter Schwefelsäure im Kohlensäurestrom gelöst und brauchten 1.40 Cc. einer Chamäleonlösung, wovon 100 Cc. 0.5873 Gr. Eisen entsprachen.

3) 0.2469 Gr. Metall, im Chlorgas verbrannt, ergaben einen Rückstand von 0.0267 Gr. Beryllerde und Kieselsäure.

Die procentische Berechnung ergibt:

Kieselsäure	0.99
Eisen	2.08
Beryllerde	9.84
Beryllium	87.09
	<hr/>
	100.00.

Berechnet man die Oxydmenge, welche ein Material von dieser Zusammensetzung geben muss, so erhält man für die in Analyse 1) angewandte Quantität 0.2013 Gr. Metall

Kieselsäure	0.00200 Gr.
Eisenoxyd	0.00599 -
Beryllerde	0.01981 -
Beryllerde aus Beryllium	0.48017 -
	<hr/>
	0.50797 Gr.

Die in Analyse 1) wirklich gefundene Oxydmenge betrug 0.5100 Gr. Das specifische Gewicht dieses Metalls wurde bei 9° C. zu 1.9101 gefunden. Reducirt man das gefundene specifische Gewicht auf das wirklich in dem Gemenge vorhandene reine Beryllium, so erhält man [spec. Gew. von Beryllerde = 3.0, Eisen = 7.5, Kieselsäure = 2.3] berechnetes spec. Gew. des Berylliums = 1.64.

Die specifische Wärme des Metalls wurde mit dem Eis calorimeter von Bunsen bestimmt. Das ursprüngliche von Bunsen angegebene Verfahren, das Instrument durch Eintauchen in reinen Schnee auf einer constanten Temperatur von 0° zu halten, erlaubt nach unserer Erfahrung keine genauen Messungen. Wir haben deshalb nach dem Verfahren von Schuller und Wartha das Instrument in Wasser eingesenkt, das durch eine an den Wänden des äusseren Gefässes angefrorene dicke Eiskruste auf 0° gehalten wurde. Auch in diesem Fall lässt sich der Einfluss der Umgebung auf das Instrument bemerken, sobald die Zimmertemperatur 2 bis 3° über 0° ist. Ist die Temperatur der Umgebung aber geringer, so wird der Ausschlag des Quecksilberfadens völlig constant und ändert sich auch Tage lang nicht um einen Scalenthail. In diesem Fall ist das Instrument einer sehr grossen Genauigkeit fähig. Es wurden zuerst die Constanten des Apparates bestimmt.

0.3164 Gr. Wasser entsprachen

Versuch 1.	550.12 Scalentheilen	} = 17.370 Scalenth.	1 Calorie
- 2.	549.19 -		

0.8463 Gr. Glas entsprachen

Versuch 1.	292.24 Scalentheilen	} des Glases = 0.1987	spec. Wärme
- 2.	292.10 -		

Da das dargestellte Berylliummetall 9.84 pCt. Beryllerde enthielt, war es durchaus nothwendig, die spec. Wärme derselben genau zu kennen. Dieselbe ist früher von Hermann gefunden zu 0.2637.

Da diese Bestimmung uns nicht zuverlässig erschien, haben wir dieselbe mit Hülfe des Eis calorimeters wiederholt. Es wurde zu diesem Versuche reine geglähte Beryllerde genommen, wovon 0.3335 Gr.

Versuch 1.	142.80 Scalentheile	= 8.221 Calorien
- 2.	143.56 -	= 8.264 -

entsprechen. Daraus berechnet sich die spec. Wärme der Beryllerde zwischen $0-100^{\circ}$ C. zu 0.2471.

Nach dieser Vorbereitung konnten wir zur Bestimmung der spec. Wärme des Metalls schreiten. Es wurden zu diesem Zwecke zwei verschiedene Mengen davon in kleine Glasröhren eingeschmolzen und nach zweistündigem Erhitzen bei 100° in das Calorimeter geworfen.

A. 0.2997 Gr. Metall ergab:

Versuch 1.	201.22 Scalentheile	= 11.573 Calorien
- 2.	202.73 -	= 11.671 -

B. 0.2833 Gr. Metall ergab:

Versuch 3.	185.91 Scalentheile	= 10.703 Calorien
- 4.	188.23 -	= 10.837 -

Nach Versuch 1 brauchen 0.2997 Gr. Metall beim Erhitzen von $0-100^{\circ}$ C. 11.573 Cal.; von dieser Wärmemenge brauchen.

