

229. L. F. Nilson u. Otto Pettersson: Ueber das Atomgewicht des Berylliums. Erwiderung an Hrn. Lothar Meyer.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Nilson.)

Als wir das Resultat unserer Versuche über die spec. Wärme des Berylliums veröffentlichten¹⁾, ist es uns nicht entgangen, dass das aus denselben hergeleitete Atomgewicht des Metalles 13.8 sich nicht gut in das Mendelejeff'sche System einpassen liesse; wir erwarteten vielmehr, dass dieses ein Gegenstand einer wissenschaftlichen Streitfrage werden sollte. Denn wie jede Theorie sich nach einmal festgestellten Thatsachen fügen und einer experimentellen Prüfung unterwerfen muss, möchte auch jede für die chemische Theorie wichtige Angabe einer genaueren Kritik unterworfen werden, ehe man sie als Thatsache anerkennt. Damit ein jeder sich leicht ein Urtheil bilden könne, ob die von uns gefundenen Werthe Vertrauen verdienen oder nicht, haben wir unser Verfahren in einer ausführlichen, vorher schon angekündigten, und in Poggendorff's Annalen bald erscheinenden Abhandlung „Ueber Darstellung und Valenz des Berylliums“ dargelegt. In derselben haben wir sämtliche Ansichten und Thatsachen, welche auf die chemische Natur dieses Grundstoffes einiges Licht werfen können, kritisch zusammengestellt, und auch auf Grund dieser kritischen Uebersicht unsere, wie wir glauben, wohl begründete Ansicht ausgesprochen. Eine solche Darlegung unseres Verfahrens erschien uns um so nöthiger, als unser Resultat der Mehrzahl der Chemiker sehr unerwartet sein muss, nachdem die entgegengesetzte und ziemlich fest eingebürgerte Ansicht durch die Arbeit des Hrn. Emerson Reynolds eine experimentelle Begründung erhalten hatte.

Wir haben uns bisher absichtlich jeder Kritik seines Verfahrens und seines Resultats enthalten. Er betrachtet nämlich seine Publication ausdrücklich nur als eine vorläufige Mittheilung, hat seinen Apparat zur spec. Wärmebestimmung des Metalls nur provisorisch eingerichtet und will die endgültige Bestimmung gelegentlich mit dem Escalorimeter machen. Da jedoch nun von Hrn. Lothar Meyer die Frage aufgeworfen ist²⁾, ob man dem Reynolds'schen Resultate oder dem unsrigen den Vorzug geben soll, glauben wir in unserem Recht zu sein, wenn wir an folgende Umstände erinnern.

Hr. Reynolds stellt sein Metall durch Reduction des Chlorids mit Natrium in einem Platingefäss und nachheriges Schmelzen des Produkts mit Kochsalz im Kalktiegel dar. Ein so gewonnenes Präparat kann nie ohne Weiteres als reines Metall angesehen, sondern muss immer auf einen Oxydgehalt geprüft werden. Dass von uns in einem

¹⁾ Diese Berichte XI, 381.

²⁾ Ebendasselbst XI, 576.

luftdicht verschlossenen eisernen Gefässe aus dem Chlorid und Natrium dargestellte Metall enthielt beinahe 10 pCt. Beryllerde. Es dürfte deshalb nicht vermessen erscheinen, wenn wir als unsere Ueberzeugung aussprechen, dass das Reynolds'sche Beryllium nicht frei von Beryllerde war. Dass demselben etwas Platin beigemischt sein mag, giebt Hr. Reynolds selbst als wahrscheinlich zu. Als wir im Anfang unserer Arbeit versuchten, das Metall in einem Platinschiffchen aus dem Chlorid und Natrium darzustellen, hatten wir genügende Gelegenheit zu erfahren, dass Platingefässe überhaupt bei dieser Operation nicht angewandt werden dürfen, indem nämlich dabei das dünne Platinschiffchen beinahe gänzlich zerstört wurde.

Ueber die physikalischen und chemischen Eigenschaften des von ihm dargestellten Metalls giebt Hr. Reynolds leider nichts weiter an, als „dass es in seinen Eigenschaften mit dem von Debray erhaltenen übereinstimme“. Wenn nur das spec. Gewicht des von ihm als reines Beryllium angewandten Präparats bekannt wäre, würden wir vielleicht im Stande sein, schon daraus einige Schlüsse in Bezug auf die Reinheit desselben zu ziehen. Wir erinnern daran, dass Debray das spec. Gewicht seines Metalls zu 2.1 fand und dass unser Metall wieder das spec. Gewicht 1.9 oder, mit Berücksichtigung der durch die Analyse bestimmten Beimengungen, das berechnete spec. Gewicht von nur 1.64 hat.

Von seinem, der Zusammensetzung nach vollkommen unbekanntem Präparate benutzte Hr. Reynolds nur 0.092 Gr. zur spec. Wärmebestimmung. Es ist dies jedenfalls eine zu kleine Quantität. Obschon wir unter den günstigsten Umständen mit dem empfindlichen Bunsen'schen Calorimeter und einem sehr feinen Scalenrohr arbeiteten, würde es uns doch sehr bedenklich erschienen sein, eine so geringe Menge zu der spec. Wärmebestimmung anzuwenden. Dass der Reynolds'sche Apparat, wie sinnreich er auch erdacht ist, dem Eis calorimeter gleichkommen oder dasselbe sogar übertreffen könne, wird wohl schwerlich Jemand und gewiss nicht der Erfinder behaupten. Im Uebrigen haben wir gegen sein Instrument, sowie gegen die Methode im Ganzen, die wir im Gegentheil als eine sehr scharfsinnige anerkennen, nichts einzuwenden. Denn obgleich Schwankungen in der Temperatur der Umgebung einen ausserordentlichen Einfluss auf den Ausschlag des Instruments ausüben müssen und der Endpunkt des Experiments vielleicht schwierig zu unterscheiden ist, so wissen wir doch sehr wohl, dass ein geschickter Experimentator sich ausserhalb des Bereichs dieser Fehlerquellen zu stellen vermag.

Dass Hr. Reynolds nichts Näheres über sein thermisches Experiment mitgetheilt hat, können wir nur bedauern. Und doch sind auch Kleinigkeiten hier nicht ohne Einfluss. Wir wissen z. B. nicht, ob das Metall vor dem Erwärmen in eine Glashülle eingeschlossen

wurde oder nicht. Nach unserer Erfahrung ist nämlich das ziemlich fein zertheilte Beryllium, welches man nach der oben erwähnten Darstellungsart erhält, sehr hygroskopisch und hält, auch wenn es stundenlang bei 100° erhitzt wird, noch Wasser hartnäckig zurück. Bevor wir das Metall in die Glashülle vor der Lampe einschlossen, wurde es, um das Wasser vollständig auszutreiben, über freiem Feuer etwas erhitzt und der dabei beobachtete Gewichtsverlust betrug circa 3—4 Mgr. auf ungefähr 0.29 Gr. Substanz. Wenn man aber nur mit 0.092 Gr. arbeitet, so müsste auch eine sehr geringe Wassermenge, wenn sie in dem Präparate vorhanden ist, einen bemerkbaren Einfluss ausüben.

Nach diesen Einwendungen gegen den Versuch des Hrn. Reynolds wollen wir die Bemerkungen des Hrn. Lothar Meyer näher prüfen.

Was zunächst das Aequivalentgewicht des Berylliums anbetrifft, so sind wir vollkommen davon überzeugt, dass dasselbe richtig bestimmt ist. Früher waren wir allerdings der Meinung, dass eine Revision der vorhandenen Bestimmungen zur Aufklärung des wahren Atomgewichts dieses Grundstoffs nothwendig sei, nachdem wir aber die Arbeiten von v. Awdéew ¹⁾ und Weeren ²⁾ geprüft haben, sind wir wieder davon zurückgekommen. Zwar dürfte, z. B. im Interesse des periodischen Gesetzes, die Vermuthung ziemlich berechtigt sein, dass das Atomgewicht des Tellurs eher zu 125 statt 128 anzunehmen sei, weil auch der geschickteste Experimentator sich sogar in einigen Einheiten irren kann, wenn es gilt ein so hohes Atomgewicht wie das dem fraglichen Elemente zukommende festzustellen. Bei der Bestimmung des Aequivalentgewichts eines Grundstoffes, dessen Atom nur 9.2 oder 13.8 wiegt, scheint es uns dagegen durchaus unmöglich, einen Fehler von 2—3 Einheiten, wie die theoretischen Speculationen des Hrn. Lothar Meyer es erfordern, zu begehen. Im Uebrigen zeugen die in unserem vorigen Aufsätze mitgetheilten Analysen des Metalls, dass das von v. Awdéew und Weeren bestimmte Atomgewicht des Berylliums richtig ist; widrigenfalls müssten wir nämlich eine ganz andere und, falls die Vermuthung des Hrn. Lothar Meyer richtig wäre, weit grössere Quantität der gemischten Oxyde nach Lösung des Metalls in Salpetersäure, Abdampfen und Glühen erhalten haben. Da er indessen eine Aequivalentbestimmung für wünschenswerth hält, und uns dazu auffordert, so erklären wir uns gern bereit, dieselbe auszuführen, obschon wir voraussehen, dass der einzige Gewinn unserer Arbeit darin bestehen wird, das Verhältniss des Metalls und des Sauerstoffs in der Beryllerde um eine oder vielleicht noch um eine zweite Decimale genauer, als vorher, festzustellen.

¹⁾ Pogg. Ann. 56. 101.

²⁾ Ebendasselbst 92. 91.

In Betreff des ferner von Lothar Meyer hervorgehobenen Umstandes, dass die Atomwärme des Sauerstoffs in der Beryllerde nach unserer spec. Wärmebestimmung derselben ausserordentlich gering oder = 2.47 wird, können wir demselben gar kein Gewicht beimessen. Theils wird nämlich die Atomwärme des Wasserstoffs in der Thonerde, wenn man von Neumann's Bestimmung ihrer Molekularwärme zu 20.3 ausgeht, beinahe gleich der aus unseren Versuchen hergeleiteten Zahl oder = 2.83, und, wenn man auch wie Hr. Lothar Meyer, nur die Regnault'sche Zahl 22.3 berücksichtigt, weicht die daraus berechnete Atomwärme des Sauerstoffs in der Thonerde oder 3.5 bedeutend von der aus den übrigen Sesquioxiden hergeleiteten Zahl oder etwa 4.6 ab; andertheils wollen wir hier daran erinnern, dass die Atomwärme des Sauerstoffs in den Sesquioxiden, welche, wie wir in unserer bald erscheinenden, ausführlichen Abhandlung zeigen, der Beryllerde am nächsten stehen, nämlich den Gadolinit- und Ceriterden, vollkommen unbekannt ist. Ohne Zweifel hat man bei den genannten Oxyden auch in diesem, wie in mehreren andern Fällen, die vollständige Analogie für die Beryllerde zu suchen und wir werden im nächsten Winter diese Lücke unseres Wissens auszufüllen versuchen. Im Uebrigen liefert sogar die Molekularwärme der Beryllerde einen vortrefflichen Beweis für die Formel Be_2O_3 der Beryllerde. Wenn nämlich $\text{Be} = 13.8$ angenommen wird, so berechnet sich die Molekularwärme des Oxyds zu 18.7, die ziemlich genau mit der der Thonerde 20.3 (Neumann) oder 22.3 (Regnault) übereinstimmt. Falls man wieder $\text{Be} = 9.2$ setzt, so würde der Beryllerde, BeO , die Molekularwärme 6.2 zukommen, während dieser Werth für sämtliche in dieser Hinsicht untersuchte Monoxyde etwa 10.0—11.0 beträgt.

In Bezug auf die von Hrn. Lothar Meyer ferner ausgesprochene Vermuthung, dass die Abweichung unserer Bestimmungen von den Reynolds'schen vielleicht durch die Annahme eines constanten Fehlers in unseren Versuchen erklärlich wäre, wollen wir nur an Folgendes erinnern. Bei unserer calorimetrischen Untersuchung der verschiedenen Berylliumproben war die Temperatur der Umgebung die überaus günstigste oder $+1-2^{\circ}\text{C}$. Der Ausschlag des Quecksilbers des Eis-calorimeters war vor wie nach den Versuchen völlig constant und jede Correction für den Scalengang fiel somit weg. Die Zuverlässigkeit unseres Apparats ist auch ausser jedem Zweifel. Durch Wägen des Quecksilberfadens des Scalenrohrs fanden wir nämlich beim Calibriren desselben, dass 1 Calorie 17.475 Scalentheilen gleich war, und die Versuche mit Wasser ergaben einen Werth, der von jenem nur um 0.1 Scalentheil oder Mm. verschieden ist, nämlich 17.372 Scalentheile. Ferner fanden wir die spec. Wärme der von uns zu Glashüllen benutzten Glasorte zu 0,1987, eine Zahl, die dem Regnault'schen

Werth beinahe gleich ist. Eine derartige Uebereinstimmung dürfte wohl auch den Zweifelhaftesten davon überzeugen, dass in den Angaben unsers Calorimeters kein constanter Fehler stecken kann. Als wir nachher die spec. Wärme von 0.2997 Grm. Metall, das, seiner Zusammensetzung nach durch die genaueste und zuverlässigste Analyse uns vollkommen bekannt war, bestimmten, erhielten wir einen Ausschlag von

1)	201.22	Scalentheilen
2)	202.73	-
im Mittel		201.98

oder 11.628 Calorien und die spec. Wärme des reinen Metalls wird danach zu 0.4129 berechnet. Wenn die spec. Wärme des reinen Berylliums = 0.642 statt 0.4129 wäre, würden wir dagegen einen Ausschlag von mehr als 300 Scalentheilen erhalten haben. Es wird uns wahrscheinlich Hr. Lothar Meyer nicht übel nehmen, dass wir unmöglich, wie er, eine Differenz, die mehr als $\frac{1}{2}$ des ganzen Werthes beträgt, durch die Annahme eines constanten Fehlers erklärlich finden können. In der That betrug die Fehlergrenze bei unserem Apparat höchstens 2 Scalentheile oder Millimeter.

Zwar haftet an unseren Bestimmungen ein constanter Fehler in der Meinung, dass alle Wärmebestimmungen mit dem Eiscalorimeter immer kleiner ausfallen, als die von Regnault u. A. nach der Mischungsmethode bestimmte spec. Wärme der verschiedenen Körper. Die Ursache davon aber ist bekanntlich, dass den Messungen nach der ersten Methode eine grössere Einheit (Calorie) zum Grunde liegt. Wir wissen also sehr wohl, dass, wenn einmal die spec. Wärme des Berylliums oder der Beryllerde nach der Mischungsmethode bestimmt wird, die Atomwärme und Molekularwärme desselben etwas grösser ausfallen muss.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, 15. April 1878.

230. P. T. Cleve: Ueber Frerichs' u. Smith's Untersuchung der Lanthan- und Didymsalze.

(Eingegangen am 29. April.)

In Liebigs Annalen ¹⁾ haben die HH. Frerichs und Smith jüngst eine ausführliche Abhandlung über Lanthan- und Didymverbindungen veröffentlicht. Sie behaupten darin, mehrere früher von mir untersuchte Verbindungen mit ganz verschiedenem Resultate analysirt und ausserdem mehrere die Dreiwerthigkeit des Lanthans und Didyms beweisende Verbindungen nicht erhalten zu haben. Es ist

¹⁾ Bd. 191, Heft 3, 331—366.