

Willis <sup>1)</sup> einer experimentellen Prüfung unterworfen worden ist, hat es sich gezeigt, dass dieses von Berzelius und später von v. Hauer dem Tellur beigelegte Atomgewicht vollkommen genau ist. Tellur lässt sich also eben so wenig, wie Beryllium, in das System einpassen. Und in der That bleibt es nicht nur dabei stehen. Die Entdeckung eines Boroxychlorids <sup>2)</sup>  $\text{BoOCl}_3$  (Councler) zeigt an, dass Bor auch fünfwerthig auftreten kann, aber unter die fünfwerthigen Elemente kann es keinesweges eingereiht werden. Und wenn einmal die Chemie der seltenen Erdmetalle durchforscht wird, wohin kommen dann alle die Grundstoffe, deren Zahl schon heute eine so unerwartete Höhe erreicht hat und ohne Zweifel noch grösser werden wird? Bei Betrachtung sämmtlicher dahin gehörenden Elemente, deren Atomgewichte noch nicht sicher festgestellt sind, bemerken wir, dass die Schwierigkeiten schon jetzt gross, ja unüberwindlich sind, wenn es gilt eine Stelle für Erbium und Ytterbium mit ihren genau fixirten Atomgewichten  $\text{Er} = 166$  und  $\text{Yb} = 173$  zu finden, welche ihre Verwandtschaften mit anderen ihnen nahestehenden Grundstoffen ausdrücken könnte. Nach alledem dürfte man sagen, dass das periodische Gesetz in seinem jetzigen Zustande kaum als ein adäquater Ausdruck unserer gegenwärtigen Kenntniss der Elemente angesehen werden kann. Doch, da dasselbe z. B. durch die veränderten Formeln der seltenen Erden  $\text{R}_2\text{O}_3$  statt  $\text{RO}$  und durch die Entdeckung der vorausgesagten Metalle Ekaaluminium und Ekabor in Gallium und Scandium die augenscheinlichsten Beweise liefert, dass die Wahrheit in vieler Hinsicht getroffen ist, so darf man hoffen, dass diese Theorie so modificirt und entwickelt wird, dass sie jede durchs Experiment festgestellte Thatsache in sich aufnehmen und erklären kann.

### 356. L. F. Nilson und Otto Pettersson: Ueber Molekularwärme und Molekularvolumina der seltenen Erden und deren Sulfate.

[Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm am 9. Juni 1880 mitgetheilt <sup>3)</sup>.]

(Eingegangen am 12. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem es uns durch mehrjährige Arbeiten gelungen ist eine grössere Zahl der seltenen Erden in reinem Zustande darzustellen, sind wir nun im Stande das Resultat der ersten Reihe von Messungen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 242.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 1108.

<sup>3)</sup> Öfers. af. k. Sv. Vet. Akad. Förhandl. 1880, No. 6.

mitzutheilen, welche wir auf Kosten der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm vorgenommen haben, um diejenigen physikalischen Eigenschaften kennen zu lernen, welche vom chemischen Gesichtspunkte aus betrachtet von grösster Wichtigkeit sind, nämlich die Molekularwärmen und Molekularvolumina.

Mit Ausnahme von Cerbioxyd, Thor- und Zirkonerde gehören die von uns behandelten Erden einer Gruppe von Sesquioxyden an. Um ein reicheres Vergleichsmaterial zu bekommen, nahmen wir auch die Sulfate einiger andern Sesquioxyde mit in unsere Untersuchung. Zu allen Bestimmungen, welche in den Tabellen angeführt sind, haben wir dieselben, chemisch reinen Verbindungen von genau bestimmtem Molekulargewicht benutzt sowohl bei den volumenometrischen und thermischen, als den magnetischen Messungen; jede Versuchsreihe führten wir nach einer und derselben Methode unter genau denselben Bedingungen aus. Die Zahlenwerthe jeder Reihe beziehen sich somit auf eine und dieselbe Vergleichseinheit und sind mithin untereinander völlig comparabel. Wir bemerken dazu, dass die Molekularwärmen und Molekularvolumina, welche nach anderen Autoren einigen Sesquioxyden beigelegt sind, demnach mit den unsrigen nicht völlig übereinstimmen, da sie ihre Messungen nach ganz anderen Methoden ausführten.

Was nun die verschiedenen Reihen unserer Messungen anbetrifft, so haben wir die specifischen Gewichte nach einer Methode bestimmt, welche besonders dazu geeignet ist, diejenigen Fehler zu eliminiren, welche von der an pulverförmigen Körpern sonst immer adhären den Luft herrühren <sup>1)</sup>. Unsere Dichtebestimmungen fallen demnach etwas höher und die Molekularvolumina etwas geringer aus, als es nach anderen Methoden der Fall ist. — Die specifischen Wärmebestimmungen sind sämmtlich nach der Eisschmelzungsmethode, gewöhnlich zwischen 0—100° erhalten; unser Verfahren dabei ist vollkommen identisch mit dem, welches wir in einer ausführlichen Abhandlung über Beryllium vor Jahren beschrieben haben <sup>2)</sup>. Jede in den Tabellen vorkommende Zahl ist ein Mittelwerth von wenigstens zwei Experimenten, welche, da die Versuche unter den günstigsten Umständen vorgenommen wurden, untereinander vorzüglich übereinstimmen. Wir bemerken auch, dass die specifische Wärme nach der angewandten Methode immer etwas niedriger, als nach andern, ausfällt, eine Folge der verschiedenen Vergleichseinheiten.

<sup>1)</sup> Otto Pettersson, Molekularvolumina von Sulfaten und Selenaten. Diese Berichte IX, 1559.

<sup>2)</sup> Wiedemann's Ann. 4, 554.

## Oxyde.

Verbindung	Formel	Molekulargewicht	Specificsches Gewicht	Specificsches Wärme	Molekulärwärme	Molekulär-volumen
Beryllerde	$\text{Be}_2\text{O}_3$	75.3	3.016	0.2471	18.61	24.97
Thonerde	$\text{Al}_2\text{O}_3$	102.8	3.990	0.1827	18.78	25.76
Saphir	$\text{Al}_2\text{O}_3$	102.8	3.990	0.1879	19.32	25.76
Chrysoberyll	$\left. \begin{array}{l} \text{Al}_2 \\ \text{Be}_2 \end{array} \right\} \text{O}_3$	95.9	3.734	0.2004	19.22	25.69
Scandin	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	136.0	3.864	0.1530	20.81	35.19
Galliumoxyd <sup>1)</sup>	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	184.0	—	0.1062	19.54	—
Yttererde	$\text{Y}_2\text{O}_3$	227.0	5.046	0.1026	23.29	44.99
Indiumoxyd	$\text{In}_2\text{O}_3$	274.8	7.179	0.0807	22.17	38.28
Erbin <sup>2)</sup>	$\text{Er}_2\text{O}_3$	380.0	8.640	0.0650	24.70	43.98
Ytterbin	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	394.0	9.175	0.0646	25.45	42.94
Lanthanoxyd	$\text{La}_2\text{O}_3$	326.0	6.480	0.0749	24.42	50.31
Didymoxyd	$\text{Di}_2\text{O}_3$	341.0	6.950	0.0810	27.62	49.07
Zirkonerde	$\text{ZrO}_2$	122.0	5.850	0.1076	13.13	20.86
Cerbioxyd	$\text{CeO}_2$	171.5	6.739	0.0877	15.04	25.45
Thorerde	$\text{ThO}_2$	264.0	9.861	0.0548	14.47	26.77

Man glaubte bisher annehmen zu können, dass die Atomwärme des Sauerstoffs in keinem Oxyde niedriger als 3.5 und grösser als 5.1 wäre. Es geht nun aus den obigen Zahlen hervor, dass seine Atomwärme doch in mehreren der untersuchten Oxyde weit niedriger ist. So berechnet sich dieselbe, wie wir in dem vorangehenden Aufsätze näher gezeigt haben, in  $\text{Be}_2\text{O}_3 = 2.34$ , in  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.35$ , in  $\text{Sc}_2\text{O}_3 = 2.67$ , in  $\text{Ga}_2\text{O}_3 = 2.88$ , in  $\text{In}_2\text{O}_3 = 3.08$ . In den beiden erst genannten Oxyden hat der Sauerstoff in der That ein Minimum von Wärme und Volumen angenommen, um in den übrigen mit steigendem Atomgewicht der anderen Elemente auch einen immer höheren Werth anzunehmen.

Zum Vergleich lassen wir in der Tabelle hier unten einige Werthe folgen, welche von anderen Verfassern gefunden sind. Man ersieht daraus, dass die Molekulärwärmen 1) für  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{Di}_2\text{O}_3$  sehr nahe denen kommen, welche Regnault für verschiedene andere Sesquioxyde erhielt; 2) für Borsäureanhydrid sich derjeni-

<sup>1)</sup> Hrn. Lecoq de Boisbaudran verdanken wir die Gelegenheit das Galliumoxyd gut erhalten zu können. Die von ihm uns gütigst gesandte Metallquantität, 0.138 g, war leider zu gering, um Densitätsbestimmungen zu machen.

<sup>2)</sup> Hr. Cleve hat gütigst die reinste Erbinerde, die er erhalten hat, zu unserer Verfügung gestellt.

gen von Beryllerde nähert; 3) für  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  und  $ThO_2$  ebenso hoch sind als diejenige für  $SnO_2$ ,  $TiO_2$  und Zirkon nach Regnault und  $MnO_2$  nach Kopp.

Formel	Molekulargewicht	Specifiche Wärme	Molekulärwärme	Autor
$Bo_2O_3$	69.8	0.2374	16.57	Regnault
$Cr_2O_3$	152.4	0.1796	27.37	
$Fe_2O_3$	160.0	0.1681	26.90	
$As_2O_3$	198.0	0.1279	25.32	
$Sb_2O_3$	292.0	0.0901	26.31	
$Bi_2O_3$	468.0	0.0605	28.31	
$TiO_2$	82.0	0.1703	13.97	H. Kopp
$MnO_2$	87.0	0.1590	13.83	
$Si\frac{1}{2}\}O_2$ $Zr\frac{1}{2}\}$	90.8	0.1456	13.22	
$SnO_2$	150.0	0.0933	14.00	

Durch diese neuen Thatsachen bestätigt sich wieder das Neumann'sche Gesetz.

#### Wasserfreie Sulfate.

Verbindung	Formel	Molekulargewicht	Specifiche Gewicht	Specifiche Wärme	Molekulärwärme	Molekulärvolumen
Berylliumsulfat	$Be_2 3SO_4$	315.3	2.443	0.1978	62.37	129.07
Aluminiumsulfat	$Al_2 3SO_4$	342.8	2.710	0.1855	63.59	126.50
Scandiumsulfat	$Sc_2 3SO_4$	376.0	2.579	0.1639	62.42	145.80
Chromsulfat	$Cr_2 3SO_4$	392.4	3.012	0.1718	67.41	130.27
Ferrisulfat	$Fe_2 3SO_4$	400.0	3.097	0.1656	66.24	129.16
Galliumsulfat	$Ga_2 3SO_4$	424.0	—	0.1460	61.90	—
Yttriumsulfat	$Y_2 3SO_4$	467.0	2.612	0.1319	61.60	178.80
Indiumsulfat	$In_2 3SO_4$	514.8	3.438	0.1290	66.41	149.77
Lanthansulfat	$La_2 3SO_4$	566.0	3.600	0.1182	66.90	157.22
Cerosulfat	$Ce_2 3SO_4$	567.0	3.912	0.1168	66.23	144.94
Didymsulfat	$Di_2 3SO_4$	581.0	3.735	0.1187	68.96	155.55
Erbiumsulfat	$Er_2 3SO_4$	620.0	3.678	0.1040	64.48	168.57
Ytterbiumsulfat	$Yb_2 3SO_4$	634.0	3.793	0.1039	65.87	167.15
Thoriumsulfat	$Th 2SO_4$	424.0	—	0.0972	41.21	—

Die Molekularwärme dieser Sulfate variiert also nur innerhalb sehr engen Grenzen: 61.60 für das Yttriumsalz — 68.96 für das Didymsalz. Auf der einen Seite stehen die Sulfate von Didym, Lanthan, Cer, Chrom, Eisen und Indium einander sehr nahe, auf der andern Seite ebenso die übrigen.

Da die wasserhaltigen Sulfate sich nicht ohne Zersetzung mit Wasserdampf erhitzen lassen, so wurde ihre Wärmecapacität zwischen 0—46° durch Erhitzen in Schwefelkohlendampf ermittelt. Leider vertragen mehrere Salze z. B. von Beryllium, Aluminium, Chrom nicht einmal diese Hitze ohne Wasserverlust, weshalb ihre spezifischen Wärmen nicht bestimmt werden konnten.

### Wasserhaltige Sulfate.

Verbindung	Formel	Molekulargewicht	Spezifisches Gewicht	Spezifische Wärme	Molekularwärme	Molekularvolumen
Berylliumsulfat	$\text{Be}_2\text{3SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$	531.3	1.713	—	—	310.17
Yttriumsulfat	$\text{Y}_2\text{3SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	611.0	2.540	0.2257	137.91	240.55
Lanthansulfat	$\text{La}_2\text{3SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$	728.0	2.853	0.2083	151.64	255.17
Cerosulfat	$\text{Ce}_2\text{3SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	657.0	3.220	0.1999	131.33	204.04
Didymsulfat	$\text{Di}_2\text{3SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	725.0	2.878	0.1948	141.23	251.91
Erbiumsulfat	$\text{Er}_2\text{3SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	764.0	3.180	0.1808	138.13	240.25
Ytterbiumsulfat	$\text{Yb}_2\text{3SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	778.0	3.286	0.1788	139.11	236.79

Zieht man die für wasserfreie Sulfate gefundenen Werthe von denjenigen der wasserhaltigen ab, so erhält man einen Rest, welcher die Molekularwärme und Molekularvolumina des Krystallwassers ausdrückt. Für jedes Molekül Wasser der verschiedenen Sulfate berechnen sich folgende Zahlen:

Sulfat von	Wassergehalt	Molekularwärme	Molekularvolumen
Yttrium . . . . .	8 H <sub>2</sub> O	9.41	7.91
Erbium . . . . .	8 H <sub>2</sub> O	9.20	8.95
Ytterbium . . . . .	8 H <sub>2</sub> O	9.15	8.70
Didym . . . . .	8 H <sub>2</sub> O	9.03	12.04
Lanthan . . . . .	9 H <sub>2</sub> O	9.40	10.85
Cerium . . . . .	5 H <sub>2</sub> O	13.02	11.82

Die Molekularwärme und das Volumen des freien Wassers ist = 18. Die Werthe für das in diesen Sulfaten gebundene Wasser

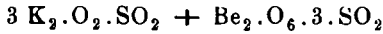
haben also eine ausserordentliche Verringerung erlitten und in der That sind sie bisher unbekannte Minimalwerthe.

In der folgenden Tabelle haben wir auf der einen Seite Verbindungen von Yttrium, Erbium und Ytterbium, auf der andern von Lanthan und Didym zusammengestellt, um zu zeigen, dass die Molekularwärme solcher Verbindungen, die durch Isomorphie sehr nahe verwandt sind, mit steigendem Atomgewicht des Elementes zunimmt, während dagegen das Molekularvolumen sich vermindert.

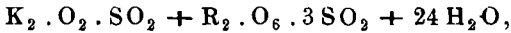
Grundstoff	Atomgewichte	Oxyde		Wasserfreie Sulfate		Wasserhaltige Sulfate	
		Molekularwärme	Molekularvolumen	Molekularwärme	Molekularvolumen	Molekularwärme	Molekularvolumen
Yttrium	89.5	23.29	44.99	61.60	178.80	137.91	240.55
Erbium	166.0	24.70	43.98	64.48	168.57	138.13	240.25
Ytterbium	173.0	25.45	42.94	65.87	167.15	139.11	236.79
Lanthan	139.0	24.42	50.31	66.90	157.22	—	—
Didym	146.5	27.62	49.07	68.96	155.55	—	—

Die oben mitgetheilten Zahlenwerthe sind in Bezug auf die Frage nach der Formel der Beryllerde von ganz besonderem Interesse und Gewicht. Wir heben hervor, dass 1) die Atomwärme des Sauerstoffs in der Erde, für  $\text{Be}_2\text{O}_3$ , ganz normal ist, was schon oben näher erörtert wurde; 2) die Molekularwärmen und Molekularvolumina für  $\text{Be}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beinahe gleich sind, mag die Thonerde als Saphirkristall oder amorphes Pulver untersucht werden, und, wenn man das Chrysoberyllium nicht als ein Aluminat sondern als  $\left. \begin{matrix} \text{Al} \\ \text{Be} \end{matrix} \right\} \frac{1}{2} \text{O}_3$  betrachtet, so giebt auch die Verbindung beinahe dieselben Werthe; 3) die Molekularwärme und das Molekularvolumen des Berylliumsulfats auch für die von uns angenommene Formel sprechen, wenn man dieselben mit denen für die Sulfate des Aluminiums, Scandiums, Galliums und Yttriums vergleicht. — Stellt man nun alle diese hier und im vorangehenden Aufsätze erwähnten Ergebnisse mit der Thatsache zusammen, dass sowohl die Atomwärme und das Atomvolumen des Berylliums, als auch die Molekularwärme und Molekularvolumina der Erde und ihres Sulfats Werthe annehmen würden, die im ganzen Bereich der Chemie ganz vereinzelt und ohne Beispiel bleiben müssten, falls die Erde  $\text{BeO}$  wäre, so sieht man ein, dass die Frage nach der Valenz des Berylliums als endgültig entschieden angesehen werden muss. Es giebt in der That keine physikalische Eigenschaft des Metalls, seiner Erde oder seines Sulfats, die nicht unsere Ansicht

bestätigt. Und vom chemischen Gesichtspunkte aus betrachtet verhält sich die Sache nicht anders. Wir wollen hier den Raum nicht in Anspruch nehmen, um alle die zahlreichen Gründe zu wiederholen, welche in dieser Hinsicht angeführt werden könnten, sondern verweisen auf unsere oben citirte, ausführliche Abhandlung, wo dieselben sich schon wiederfinden, und bemerken hier nur, dass Beryllium schon durch sein Doppelsulfat



mit einer den Gadolinit- und Ceritmetallen typischen Zusammensetzung sich diesen Metallen anschliessen muss. Die Reihe der Gadolinit- und Ceritmetalle, welche Beryllium als Anfangsglied enthält: Be, Sc, Y, La, Ce, Di, Tr,  $Y\alpha$ ,  $Y\beta$ , x, Er, Tn, Yb, steht einer andern Reihe zur Seite, von welcher sie sich indessen schon durch das diesen typische Doppelsulfat:



oder die Alaune, wohl unterscheidet und innerhalb welcher  $\text{R}_2$  wie bekannt von  $\text{Al}_2$ ,  $\text{Ga}_2$ ,  $\text{Jn}_2$ , [ $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Mn}_2$ ,  $\text{Cr}_2$ ] vertreten sein können. Und der Umstand, aus welchem man einen Grund für die Zweierwerthigkeit des Berylliums herleiten will, dass sein Chlorid bei niedrigeren Temperaturen als Chloraluminium schmilzt und verflüchtigt wird, kann überhaupt von keiner Bedeutung sein, denn innerhalb der ersten Reihe, wohin Beryllium gehört, mit ihren schwer schmelzbaren und schwer flüchtigen Chloriden giebt es für Beryllium ganz gewiss Analogien genug, sowohl in dieser Hinsicht wie in allen übrigen.

Hr. K. Ångström hat die magnetischen Eigenschaften der seltenen Erden bestimmt. Zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagneten von Ruhmkorff in einem Glasröhrchen aufgehängt, zeigten sich die Oxyde der folgenden Tabelle gemäss magnetisch oder diamagnetisch.

Magnetisch	Diamagnetisch
$\text{Cr}_2 \text{O}_3$	$\text{Be}_2 \text{O}_3$
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	$\text{Al}_2 \text{O}_3$
$\text{Y}_2 \text{O}_3$	$\text{Sc}_2 \text{O}_3 ?$
$\text{Di}_2 \text{O}_3$	$\text{In}_2 \text{O}_3$
$\text{Er}_2 \text{O}_3$	$\text{La}_2 \text{O}_3$
$\text{Yb}_2 \text{O}_3$	—
—	$\text{Zr O}_2$
$\text{Ce O}_2$	$\text{Th O}_2$