

des Arsens von Blei, Kupfer, Wismuth, Cadmium und Quecksilber nach diesem Verfahren ist von vorn herein eine vollständige. Sind dagegen grössere Mengen von Antimonchlorid und Zinnchlorid zugegen, so kann das Destillat bis zu einigen Milligrammen dieser Metalle enthalten. Für die massanalytische Bestimmung des Arsens ist die Beimengung dieser Chloride gleichgültig; handelt es sich aber um eine vollständige Scheidung für die Gewichtsanalyse, so muss das Gesamtdestillat nochmals unter Zusatz von einigen Cubikcentimetern Eisenchlorurlösung bis auf 30 ccm abdestillirt werden, wobei die kleinen Mengen jener Metalle vollständig zurückbleiben. Die jodometrische Bestimmung des Arsens nach dieser Methode ist so einfach und sicher zum Ziele führend, dass man sich kaum noch einer der älteren Methoden zu diesem Zwecke bedienen wird, wenn es sich allein um die Ermittlung dieses Metalls handelt.

Die ganze Operation lässt sich, sobald die Substanz in Lösung übergeführt ist, bequem in 4 Stunden ausführen, und die Resultate sind ebenso genau, wie bei den neuerdings von Bunsen¹⁾ angegebenen, besten gewichtsanalytischen Methoden.

Als Scheidungsmethode ist das Verfahren ferner von besonderem Werthe für Gemenge von Arsen und Zinn, weil es vor den bisher bekannten durch leichtere Ausführbarkeit ausgezeichnet ist.

Genauere Angaben über die weitere Verwendbarkeit desselben nebst den analytischen Belegen behalte ich einer ausführlicheren Mittheilung vor.

432. Lothar Meyer: Ueber das Atomgewicht des Berylliums.

(Eingegangen am 10. August.)

Im letzten Hefte, S. 1451, dieser Berichte veröffentlichen die Herren Nilson und Pettersson eine Reihe von neuen sehr werthvollen Untersuchungen über das Beryllium, die zum grossen Theile zur Prüfung von Einwürfen angestellt wurden, welche die Herren Brauner und Carnelley und ich selbst gegen das von den schwedischen Gelehrten angenommene dreierwerthige Atomgewicht des Berylliums $\text{Be} = 13.8$ gemacht hatten. Herr Prof. Nilson hatte die grosse Freundlichkeit, mir die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen schon vorher brieflich mitzuthellen.

Ich hatte, auf Grund der bekannten Beziehungen zwischen den Zahlenwerthen der Atomgewichte, die Vermuthung ausgesprochen²⁾, dass, falls das Beryllium wirklich dreierwerthig sei, sein Aequi-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 305.

²⁾ Diese Berichte XI, 576 (nicht VI, wie S. 1451 irrtümlich gedruckt ist).

valent kleiner als 4, sein Atomgewicht kleiner als das des Kohlenstoffes sein werde. Die Versuche haben das Aequivalent zu 4.55, also nur sehr wenig kleiner, als bisher angenommen wurde, ergeben, woraus das Atomgewicht

$$\text{Be} = 9.10 \text{ oder } \text{Be} = 13.65$$

folgt, so dass, falls das Beryllium dreiwertig ist, sein Atomgewicht nach wie vor zwischen das des Kohlenstoffes und des Stickstoffes hineinfällt, wohin es nach den Eigenschaften des Elementes nicht passt. Ich brauche nun wohl kaum zu versichern, dass ich mit den Herren Nilson und Pettersson darin vollkommen übereinstimme, dass auch ich unsere Kenntniss der gesetzmässigen Beziehungen zwischen den Zahlenwerthen der Atomgewichte für noch viel zu unvollständig und unentwickelt halte, als dass wir auf Grund derselben die Beobachtungen zu corrigiren berechtigt wären. Ich habe schon, als ich die ersten Anfänge des jetzigen Atomgewichtssystemes zusammenstellte, vor der damals nicht selten auftauchenden Neigung gewarnt¹⁾, die Regelmässigkeiten durch Abänderungen der experimentell gefundenen stoechiometrischen Zahlen vermehren zu wollen. Ich halte es auch theoretisch nicht für unmöglich, dass einmal ein Glied einer Familie ein grösseres Atomgewicht haben könne als das entsprechende Glied der folgenden Familie mit durchschnittlich grösseren Atomgewichten; denn wir kennen den ursächlichen Zusammenhang zwischen den Differenzen der Atomgewichte und den Unterschieden der Eigenschaften zur Zeit noch gar nicht und dürfen es daher für möglich halten, dass auch Gewichts-differenzen vorkommen, welche keine durchgreifenden Aenderungen der Eigenschaften bewirken, wie andererseits auch bei gleichem Atomgewicht die Eigenschaften etwas verschieden sein können, so bei Nickel und Kobalt. Aber ich bin der Ansicht, dass wir, dem von Berzelius so oft und entschieden empfohlenen Gebrauche treu, eine bisher stets bewährte, wenn auch rein empirische Regel zwar nicht eigensinnig und unbedingt festhalten, aber auch nicht leichtthin aufgeben dürfen, sondern zunächst die ihr widersprechenden Beobachtungen einer sehr sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen haben.

Es ist nun bisher jedes Atomgewicht, das anfangs in die Reihe sich nicht regelrecht einfügen liess, durch wiederholte Untersuchungen so berichtigt worden, dass es jetzt am richtigen Platze erscheint. Dies gilt von Cs, Sc, Ga, In, Y, La, Di, Ce, V, Nb, Ta, Mo, Ur, Ir, Pt, also von einer recht ansehnlichen Zahl, nämlich etwa dem vierten oder fünften Theile aller bis jetzt bekannten Elemente. Nur bezüglich des Tellures ist die Sache noch zweifelhaft²⁾; doch handelt es sich bei ihm nur um eine Differenz von etwa einem Procente vom

¹⁾ Mod. Theor. 1. Aufl. 1864, S. 139; 4. Aufl. 1880, S. 181.

²⁾ Vgl. Mod. Theor. 4. Aufl., S. 179.

Werthe des Atomgewichtes. Das Beryllium, dreiwertig genommen, würde demnach von allen Elementen das einzige sein, dessen Atomgewicht aus der regelmässigen Reihenfolge weit herausfiele; denn dass Ytterbium, wie die Herren Nilson und Pettersson angaben ¹⁾, auch nicht passe, ist nach meiner Auffassung nicht richtig ²⁾; und ob die Erbinerde mit dem Atomgewichte $Er = 166$ jetzt endlich am Ende ihrer unendlich schwierigen und mühsamen Reinigungsprocesse angelangt ist, lässt sich wohl mit absoluter Sicherheit auch noch nicht entscheiden.

Bei dieser Sachlage ist es sehr verdienstlich, dass die Herren Nilson und Pettersson die Aenderung der specifischen Wärme des Berylliums mit der Temperatur untersucht haben. Sie fanden in der That, dass die Wärmecapacität des Metalles mit steigender Temperatur nicht unerheblich wächst, und zwar „ungefähr wie die des Eisens bei höheren Temperaturen“, wonach sie glauben annehmen zu dürfen, dass, wie für das Eisen, so auch für das Beryllium dasjenige Atomgewicht anzunehmen sei, welches mit der in gewöhnlicher Weise, d. i. zwischen 0° und 100° bestimmten mittleren specifischen Wärme das der Zahl 6 am nächsten kommende Produkt liefert. Aber abgesehen von dem Umstande, dass gerade das lange vor dem Schmelzen erweichende Eisen kein besonders geeignetes Vergleichsobjekt bildet, ist bei dieser Vergleichung ein Umstand ausser Acht geblieben, welcher mir von durchschlagender Wichtigkeit zu sein scheint.

Die specifische Wärme derjenigen Elemente, für welche die Regel von Dulong und Petit unbestrittene Gültigkeit hat, wächst mit steigender Temperatur entweder dieser proportional oder etwas rascher, so dass die Zunahme der specifischen Wärme für eine bestimmte Temperatursteigerung, z. B. für einen Grad, entweder stets gleich bleibt oder mit Erhöhung der Temperatur grösser und grösser wird; und zwar gilt dies sowohl für die mittlere wie für die wahre specifische Wärme.

So ist z. B. die wahre specifische Wärme, d. i. die Wärmemenge, welche erfordert wird, um die Gewichtseinheit von der zugehörigen Temperatur aus um 1° C. zu erwärmen, (siehe die nebenstehende Tabelle)

1) Diese Berichte XIII, 1459.

2) Vgl. Mod. Theor. 4. Aufl., S. 133.

nach Bède ¹⁾		nach Byström ²⁾		
Grad	Eisen	Eisen	Silber	Platin
0	0.1053	0.11164	0.05698	0.03239
Diff. . .	71	73	17	9
50	0.1124	0.11237	0.05715	0.03248
Diff. . .	71	153	34	19
100	0.1195	0.11380	0.05749	0.03267
Diff. . .	71	215	51	28
150	0.1266	0.11595	0.05800	0.03295
Diff. . .	71	287	68	38
200	0.1337	0.11882	0.05868	0.03333
Diff. . .	71	359	85	47
250	0.1408	0.12241	0.05953	0.03380
Diff. . .	71	431	102	95
300	0.1479	0.12672	0.06055	0.03475

Andere Beobachter fanden etwas andere Zahlenwerthe; aber alle stimmen darin überein, dass die Zunahme der specifischen Wärme mit steigender Temperatur nicht kleiner wird.

Ganz entgegengesetzt verhalten sich nach H. F. Weber's Untersuchungen ³⁾ die Elemente, welche bei Mitteltemperatur der Regel von Dulong und Petit nicht gehorchen. Die Zunahme ihrer specifischen Wärme wächst anfangs ebenfalls mit steigender Temperatur, wird dann aber kleiner und kleiner und endlich sehr klein bei den Wärmegraden, innerhalb welcher das Element die Regel von Dulong und Petit erfüllt. Ganz ebenso verhält sich zwischen 0° und 300° das Beryllium. Es ist beispielsweise die wahre specifische Wärme γ bei der Temperatur t und die Zunahme $\Delta\gamma$ derselben für 1° C. (siehe umstehende Tabelle S. 1784):

¹⁾ Ich entnehme diese Zahlen, da mir die Originalabhandlung augenblicklich nicht zugänglich ist, dem Wüllner'schen Lehrbuche, Bd. III, S. 436.

²⁾ Ebendasselbst. Es ist dort und auch in Fortschritte der Physik, Bd. 16, f. 1860, S. 369, nicht angegeben, aber wohl nicht zweifelhaft, dass die Zahlen die wahre specifische Wärme darstellen. Dass spätere Messungen, namentlich die von A. F. Weinhold (Pogg Ann. 1873, Bd. 149, S. 186) von Byström's Zahlen merklich abweichen, hat auf obige Betrachtungen keinen Einfluss.

³⁾ Die specifischen Wärmen der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium, Programm der Akademie Hohenheim, 1874, Stuttgart bei Metzler; auch Pogg. Ann. 1875, 154, S. 367, 588.

Beryllium <i>Nilson u. Pettersson</i> ¹⁾		Bor <i>Weber</i> ²⁾		Diamant <i>Weber</i>		Silicium <i>Weber</i>	
t	γ	t	γ	t	γ	t	γ
		- 39.6	0.196	- 50.5	0.0635	- 39.8	0.1360
$\Delta\gamma =$					0.000802		
				- 10.6	0.0955		
$\Delta\gamma =$			0.000800		0.000812		0.000550
				+ 10.7	0.1128		
$\Delta\gamma =$					0.000837		
+ 23.2	0.3973	+ 26.6	0.249	+ 33.4	0.1318	+ 21.6	0.1697
$\Delta\gamma =$	0.00101		0.000788		0.000859		0.000382
				+ 58.3	0.1532	+ 57.1	0.1833
$\Delta\gamma =$					0.000856		0.000235
73.2	0.4481	76.7	0.289	+ 85.5	0.1765	+ 86.0	0.1901
$\Delta\gamma =$	0.00085		0.000757		0.000831		0.000148
157.0	0.5193	125.8	0.326	+ 140.0	0.2218	128.7	0.1964
$\Delta\gamma =$	0.00063		0.000675		0.000779		0.000085
		177.2	0.360	206.1	0.2733	184.3	0.2011
$\Delta\gamma =$			0.000543		0.000716		0.000038
256.8	0.5819	233.2	0.391	247.0	0.3026	232.4	0.2029
				606.7	0.4408		
				806.5	0.4489		
				985.0	0.4589		

Nach diesen Zahlen unterliegt es, meiner Ansicht nach, keinem Zweifel, dass das Beryllium zu dieser Klasse von Elementen gehört und nicht zu denen, welche bei niederer Temperatur die normale Atomwärme zeigen; dass demnach sein Atom nicht drei-, sondern zweiwerthig und $Be = 9.10$ zu setzen ist. Berechnen wir unter dieser Voraussetzung die Atomwärmen der vier abweichenden Elemente, so zeigt sich eine ziemlich gleichförmige Abnahme derselben vom Beryllium zum Bor und von diesem zum Kohlenstoffe, wie nachstehende Tabelle zeigt, und was bereits V. v. Richter in der neuesten (4.) russischen Ausgabe seines Lehrbuches S. 257 angedeutet hat. Die dann nach der Grösse der Atomgewichte folgenden Elemente Stickstoff, Sauerstoff und Fluor haben bekanntlich in ihren

¹⁾ Aus den gefundenen Werthen der mittleren specifischen Wärme von mir berechnet.

²⁾ Auf reines Bor von mir umgerechnet; s. Mod. Theor. 4. Aufl. S. 85.

Starren verordnungen ebenfalls etwas zu kleine Atomwärmen, so dass erst beim Natrium die Regel von Dulong und Petit wieder volle Geltung erlangt.

A t o m w ä r m e.

t	Be = 9.1	B = 11.0	C = 11.97	Si = 28
— 50			0.76	
— 40		2.16		3.81
— 10			1.15	
+ 10			1.35	
+ 23	3.62			4.75
+ 27		2.74		
33			1.58	
58			1.84	5.13
73	4.08			
77		3.17		
86			2.12	5.32
127		3.58		5.50
140			2.66	
157	4.73			
177		3.96		
184				5.63
206			3.28	
233		4.30		5.68
247			3.63	
257	5.29			
607			5.29	
807			5.39	
985			5.51	

Was nun die metallische Natur des Berylliums angeht, die die Herren Nilson und Pettersson als Argument gegen die Annahme einer zu kleinen Atomwärme des Berylliums anführen, so habe allerdings ich selbst¹⁾ den Satz aufgestellt, dass die Metalle in der Regel normale Wärmecapacität besitzen; aber ich fügte schon damals hinzu, dass Magnesium und Aluminium und vermuthlich auch Lithium eine zu kleine Wärmecapacität zeigen, also auch unter den Metallen Aus-

¹⁾ Mod. Theor. d. Chemie, 1. Aufl. S. 57 u. 58, 1864.

nahmen vorkommen. Da nun ausserdem die Beobachtungen der genannten Forscher gezeigt haben, dass das Beryllium ein sprödes Metall ist, so erscheint die Ausnahme noch weniger auffällig. Dagegen ist es sehr beachtenswerth, dass nach der Annahme des Atomgewichtes $\text{Be} = 13.65$ die Atomwärme desselben die Werthe

	bei	23°	73°	157°	257° C.
^{III} Be . γ =		5.43	6.12	7.10	8.94

haben, also grösser als die von Magnesium und Aluminium, ja, sogar grösser als die des Silbers sein würde. Denn nach Regnault ist bei etwa 60° C. $\text{Mg} . \gamma = 6.0$, $\text{Al} . \gamma = 5.8$ und $\text{Ag} . \gamma = 6.1$; nach den Byström'schen Beobachtungen für Silber und Eisen und den Bède'schen für Eisen:

	bei	0°	50°	100°	150°	200°	250°	300°
Ag . γ =		6.14	6.15	6.19	6.24	6.32	6.41	6.52
Fe . γ =		6.24	6.28	6.36	6.48	6.64	6.84	7.08
Fe . γ =		5.89	6.28	6.68	7.08	7.47	7.87	8.27.

Die für das dreiwertige Atomgewicht $\text{Be} = 13.65$ berechneten Werthe der Atomwärme sind viel grösser, als sie für ein Element mit kleinem Atomgewichte, das erst in heller Glühhitze schmilzt und vor dem Schmelzen schwerlich erweicht, irgend erwartet werden konnten.

Nach diesen Ausführungen dürfte es nicht zweifelhaft sein, dass die zuerst von Herrn Brauner a. a. O. ausgesprochene Vermuthung richtig, das Beryllium zweiwerthig und sein Atomgewicht $\text{Be} = 9.10$ zu setzen ist.

Tübingen, 8. August 1880.

433. F. W. Clarke und Mary E. Owens: Ueber eine neue Art Tetrahedrit.

(Eingegangen am 1. Septbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten wurde uns ein Mineral aus einem unbekanntem Orte in Arizona zur Untersuchung übergeben. Es war massiv, stahlgrau und hatte alle gewöhnlichen Eigenschaften des Tetrahedrits. Sein specifisches Gewicht war jedoch etwas niedriger, als man es gewöhnlich bei dieser Species findet; es schwankte zwischen 4.34 und 4.36. Es war mit geringen Quantitäten von Bleiglanz, Kupferkies und einer quarzhaltigen Gangart vermischt.

Eine Analyse des Minerals, welches vorher vorsichtig von allen Unreinigkeiten befreit worden war, ergab folgende Resultate: