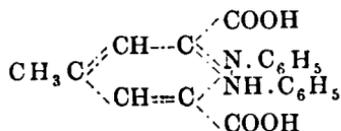


gleichzeitig zweisaurige Base und zweibasische Säure, sie besitzt die Zusammensetzung  $C_{20}H_{18}N_2O_4$  und die Fähigkeit bei der Salzbildung ein Molekül Wasser zu binden. Nur im Silbersalze der Aniluvitoninsäure findet sich dieses Molekül Additionswasser nicht vor; das Salz besitzt die Zusammensetzung  $C_{20}H_{16}N_2O_4Ag_2$ ; in diesem Punkte weichen also die Uvitoninsäure und die Aniluvitoninsäure von einander ab. Die Aniluvitoninsäure verliert beim Erhitzen auf  $110^0$  Wasser und verwandelt sich in ein Anhydrid <sup>1)</sup>, was bei der Anilglyoxylsäure <sup>2)</sup> schon bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist. Die Constitution der Aniluvitoninsäure dürfte vielleicht in dem Ausdruck:



ein Symbol finden.

Dass nicht allein Anilin, sondern auch andere Basen, z. B. Orthotolidin mit Brenztraubensäure <sup>3)</sup> zu ähnlichen Combinationen zusammentreten, habe ich bereits früher erwähnt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, namentlich sollen secundäre und tertiäre organische Basen in Anwendung kommen.

München, 3. November 1880.

#### 481. L. F. Nilson: Zur Frage nach dem Atomgewichte des Berylliums.

(Eingegangen am 8. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Prof. Lothar Meyer veröffentlicht in dem letzten Hefte dieser Berichte, S. 1780, einige Bemerkungen, welche er mir schon vor vier Monaten mittheilte und die sich auf eine von mir in Gemeinschaft mit Otto Pettersson unlängst publicirte Abhandlung <sup>4)</sup> beziehen, worin unsere, schon vorher experimentell begründete Schlussfolgerung noch mehr bestätigt wurde, dass  $Be = 13.65$  und sein Oxyd  $= Be_2O_3$  sei. Hr. Lothar Meyer setzt im Gegentheil  $Be = 9.1$

<sup>1)</sup> So erklären sich die analytischen Resultate, welche ich in meiner Abhandlung über Aniluvitoninsäure mitgetheilt habe. Die Analyse der Substanz, welche bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet war, lieferte Werthe, welche gut der Formel  $C_{20}H_{18}N_2O_4$  entsprachen, war die Substanz bei  $110^0$  getrocknet worden, so wurden Werthe gewonnen, welche auf die Zusammensetzung  $C_{20}H_{16}N_2O_4$  hinweisen.

<sup>2)</sup> Ann. chem. Pharm. 198.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 244.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIII, 1451.

und die Erde = BeO. Die Gründe, welche ihn dazu veranlassten, erlaube ich mir hier etwas näher zu prüfen.

Der Verfasser wendet sich zuerst gegen unsere Behauptung, dass es in der That unmöglich ist, nicht nur  $\text{Be} = 13.65$ , sondern auch  $\text{Te} = 128$ ,  $\text{Er} = 166$ ,  $\text{Yb} = 173$  in Mendelejeff's systematische Classification der Elemente hineinzufügen und sucht diese unläugbaren Ausnahmen von der sonst — sofern zur Zeit genau bekannt ist — regelmässigen Reihenfolge durch die Erklärung zu beseitigen 1) dass, seiner Ansicht nach  $\text{Yb} = 173$  in die Reihe passt; 2) dass das Atomgewicht des reinen Er noch nicht festgestellt ist; 3) dass es sich bei Te nur um eine unbedeutende Differenz von etwa einem Procent vom Werthe des Atomgewichtes handelt; 4) dass  $\text{Be} = 13.65$  von allen Grundstoffen der einzige sein würde, dessen Atomgewicht aus der regelmässigen Reihenfolge weit herausfiele.

Ein Blick auf die von Mendelejeff selbst oben gegebene Tabelle 1) genügt, um sich zu überzeugen, dass weder  $\text{Er} = 166$  noch  $\text{Yb} = 173$  in die Gruppe III passen; auch die Einführung einer Art von Triaden, womit der Verfasser neuerdings das Mendelejeff'sche System bereicherte 2), hat keinen besseren Erfolg und entbehrt ausserdem jeder experimentellen Grundlage. Ich gebe zwar zu, dass die reinste bisher dargestellte Erbinerde noch Spuren von Yb, Tu und Ho zurückhielt; da aber die Atomgewichte Yb und Tu nur einige Einheiten grösser und dasjenige des Ho niedriger als das des Er sein können, so hat man für die Annahme Grund, dass die Verunreinigungen einander compensiren und dass der Werth 166 dem des reinen Erbiums in der That sehr nahe liegt. Dies wird auch von dem Umstande bestätigt, dass Cleve genau dieselbe Zahl für eine noch etwas weiter gereinigte Erde, als die von uns zur Molekulargewichtsbestimmung angewandte, gefunden hat. Und endlich, wenn man auch auf das Tellur und die geringe Differenz seines Atomgewichtes keine Rücksicht nehmen würde, wie gestaltet sich die Sache bezüglich des Berylliums, wenn man mit Hrn. Lothar Meyer  $\text{Be} = 9.1$  annehmen würde? Es fällt auch dann aus der regelmässigen Reihenfolge weit heraus, denn dieses Atomgewicht weicht nicht weniger als 13.75 pCt., oder dreizehn mal so viel wie dasjenige des Tellur, vom geforderten ab und  $\text{Be} = 9.1$  würde demnach von allen Elementen der ersten Reihe das einzige sein, welches von den benachbarten Grundstoffen der zweiten Reihe mit weniger als 16 differirte. Nach meinem Dafürhalten ist diese Ausnahme wenigstens von eben so grosser Bedeutung wie die von Hrn. Lothar Meyer, wenn  $\text{Be} = 13.65$  ist, hervorgehobene.

1) Diese Berichte XIII, 1804.

2) Mod. Theor., 4. Aufl., S. 138, 174.

Die Zunahme der specifischen Wärme des Be, mit derjenigen des Eisens verglichen, zeigte uns, dass die Wärmecapacität der beiden Metalle mit steigender Temperatur ungefähr gleich erhöht wurde. Diese Vergleichung findet der Verfasser nun schon darum, dass Eisen lange vor dem Schmelzen erweicht<sup>1)</sup>, aber hauptsächlich aus dem Grunde weniger berechtigt, weil wir dabei einen Umstand von durchschlagender Wichtigkeit ausser Acht gelassen hätten: die Zunahme der specifischen Wärme z. B. für einen Grad würde nämlich für alle Elemente, welche dem Gesetz von Dulong-Petit unbestreitbar folgen, entweder stets gleich oder grösser und grösser; ganz entgegengesetzt verhalten sich wieder die Grundstoffe, welche bei Mitteltemperatur dieser Regel nicht gehorchen: die Zunahme der specifischen Wärme von C, Bo und Si wächst nämlich nach Weber anfangs, wird dann kleiner und kleiner und endlich sehr klein bei Wärmegraden, innerhalb welcher sie diese Regel erfüllen. Der Verfasser glaubt nun gefunden zu haben, dass Be in dieser Hinsicht mit den letzteren drei Grundstoffen übereinstimmt und folgert daraus, dass  $\text{Be} = 9.1$  zu setzen ist.

Die Bündigkeit dieser Beweisführung beruht nun darauf, ob alle die Bedingungen bei den fraglichen specifischen Wärmemessungen genau erfüllt sind, welche allein erlauben können, dass man dergleichen minutiöse Betrachtungen auf ihnen fusst. Diese Bedingungen sind nun, wie bekannt, 1) dass die untersuchten Substanzen vollkommen rein, oder wenigstens von genau bekannter Zusammensetzung sind; sonst führen die Messungen nur rein illusorische Werthe herbei. In wie fern erfüllen Webers<sup>2)</sup> Untersuchungen diese Forderung? Die von ihm benutzten Bor- und Siliciumpräparate sind leider nicht auf ihre Reinheit geprüft, oder analysirt und mithin von ganz unbekannter Zusammensetzung. Hampe, der die sogenannten Borkrystalle eingehend untersucht hat<sup>3)</sup>, schliesst seine Abhandlung mit folgenden Worten: „Ob die specifische Wärme des wirklich reinen Bors auch mit der Temperatur veränderlich ist und für eine bestimmte Temperatur ein Maximum erreicht, das dem Dulong-Petit'schen Gesetze genügt, muss vorläufig dahingestellt bleiben, da die von Weber mit dem sogenannten krystallisirten Bor angestellten Versuche hinfällig geworden sind, seitdem bewiesen wurde, dass diese Substanz Kohlenstoffaluminiumbor ist.“ Beim Schmelzen von Borsäure mit Aluminium erhält man sowohl die genannte Ver-

<sup>1)</sup> Die höchste von uns angewandte Temperatur war  $+ 300^{\circ}$ ; dass die specifische Wärme des Eisens dabei von seinem „Erweichen lange vor dem Schmelzen“ nicht im mindesten beeinflusst wird, zeigen übrigens die vom Verfasser selbst aus Bède's Untersuchung citirten Zahlen. [A. O. 1783.]

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 154, 367, 553.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 75.

bindung  $C_2Al_3B_{48}$  als auch eine andere  $AlB_{12}$ ; es ist mithin unmöglich zu entscheiden, ob Webers Präparat nur aus der ersteren bestand, oder ob darin auch die letztere Verbindung vorkam. Dass jedoch der Verfasser die Mühe einer Umrechnung <sup>1)</sup> von Webers Zahlen auf reines Bor übernommen hat, ist nur sehr auffallend, da ihm nicht nur die Zusammensetzung der von Weber benutzten „Borkrystalle“, wovon keine Analyse vorliegt, sondern ausserdem die Zunahme der specifischen Wärme des Aluminiums in der That vollkommen unbekannt sind.

Ferner haben Mixer und Dana <sup>2)</sup> gefunden, dass mittelst Zink dargestellte Siliciumkrystalle nicht nur Silicium, sondern auch Zink und Eisen enthielten. Die obigen Bemerkungen beziehen sich demnach auch auf das von Weber untersuchte und nach dieser Methode erhaltene Silicium. Es bleibt also zum Vergleich mit Beryllium nur der Diamant übrig. Die specifische Wärme des reinen Kohlenstoffs nimmt indessen mit steigender Temperatur in so ausserordentlicher Weise zu, dass dieser Grundstoff in der That, wie wir schon vorher bemerkt haben <sup>3)</sup>, kein brauchbares Vergleichsobjekt für Beryllium sein kann, da die specifische Wärme des Berylliums durchaus keine ungewöhnliche Zunahme mit der Temperatur zeigt. Mit Eisen haben wir dagegen dieselbe lediglich darum verglichen, weil dieses Element, welches in so vielen andern Beziehungen von der vorzüglichsten Bedeutung ist, uns auch in der fraglichen Hinsicht als eins der am besten bekannten (durch Bède's Untersuchung) schien.

2) Dass die zu vergleichenden Werthe genau nach einer und derselben Methode und unter genau denselben Umständen bestimmt sind, Forderungen, welche wir schon mehrmals zuvor hervorgehoben haben <sup>4)</sup>. Man kann also, streng genommen, weder die Resultate der Messungen von Bède und Byström, noch die von Weber mit den unsrigen zusammenstellen, wenigstens nicht, um aus einer Vergleichung dieser kleinen Differenzen <sup>5)</sup> einige theoretische Schlüsse zu ziehen. Wir sind nämlich davon überzeugt, dass, wenn einmal z. B. die specifische Wärme des Eisens nach der Eischmelzungsmethode gemessen wird, auch diese kleinen Differenzen, welche nach Bède's Verfahren constant ausfielen, immer kleiner und kleiner mit der Temperatur werden müssen, da man beim Einwerfen der erhitzten Substanz in das Eis calorimeter unmöglich den Verlust von ein wenig Wärme vermeiden kann, und zwar um so weniger, je

<sup>1)</sup> Mod. Theor. 4, S. 85 und diese Berichte XIII, 1784.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 169, 388.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 1457.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIII, 1455, 1460.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIII, 1783, 1784.

höher die Versuchstemperatur liegt. Jedermann, der sich mit der gleichen Experimenten beschäftigt hat, muss dies zugeben.

3) Dass die Versuchsmethoden überhaupt keine Schlüsse zu ziehen erlauben. Ohne auf eine nähere Kritik der Weber'schen Versuchsmethode einzugehen, bemerke ich nur, dass die unabhängige Bewegung des Quecksilberfadens seines Eiscalorimeters — bis auf 0,45 mm in der Minute<sup>1)</sup> — mir allzu schnell zu sein scheint, um genaue Messungen zu erlauben; dass sein Verfahren, um die Correktion möglichst klein zu machen und dafür zu sorgen, dass die Zeit, welche verstrich, ehe die ganze in das Calorimeter eingeführte Wärme zur Eisschmelzung verwendet war, möglichst kurz ausfiel, scheint mir nicht ohne Einwirkung auf die Genauigkeit der Resultate sein zu können; ebenso wenig dürfte man nach seiner Verfahrungsweise<sup>2)</sup> eine völlig constante Erhitzungstemperatur erreichen, oder einem nicht unerheblichen Wärmeverlust beim Einwerfen der erhitzten Substanz in's Calorimeter entgehen können; ich zweifle demnach nicht daran, dass Hr. Weber gern selbst zugäbe, dass seine Versuche wenigstens nicht dazu geeignet sind, dergleichen haarfeinen Deduktionen wie den in Rede stehenden als Grundlage zu dienen.

Ueberdies hat Hr. Lothar Meyer einen sehr wesentlichen Theil unserer letzten thermischen Untersuchungen gänzlich ausser Acht gelassen; seinem Zwecke geziemt dieser Theil wohl auch nicht. Ich muss deshalb seine Aufmerksamkeit noch einmal darauf hinlenken, dass wir nicht nur die spezifische Wärme des Berylliums bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, sondern auch die Molekularwärme sämmtlicher seltener Erden und deren Sulfate<sup>3)</sup> gemessen haben und dass die Werthe, welche wir dabei erhielten, für die Beurtheilung der angeregten Frage von wirklich „durchschlagender Wichtigkeit“ ist. Um dies zu zeigen, entnehme ich unserer Abhandlung einige Zahlen:

		Molekularwärme		Molekularwärme
Beryllerde	Be <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.61	Be <sub>2</sub> 3 SO <sub>4</sub>	62.37
Thonerde	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.78	Al <sub>2</sub> 3 SO <sub>4</sub>	63.59
Saphir	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.32	Se <sub>2</sub> 3 SO <sub>4</sub>	62.42
Chrysoberyll	$\left. \begin{matrix} Al\frac{3}{2} \\ Be\frac{1}{2} \end{matrix} \right\} O_3$	19.22	Ga <sub>2</sub> 3 SO <sub>4</sub>	61.90
Scandinerde	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.81	Y <sub>2</sub> 3 SO <sub>4</sub>	61.60.
Galliumoxyd	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.50		

Das Neumann'sche Gesetz lehrt nun, dass die stöchiometrischen Quantitäten bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Stoffen gleiche

<sup>1)</sup> Der unabhängige Scalengang unseres Eiscalorimeters ist meistens = 0 und beträgt nur ausnahmsweise einige wenige Millimeter in der Stunde.

<sup>2)</sup> Welche von der unsrigen ganz verschieden ist.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 1459.

specifische Wärmequantität besitzen; die Beryllerde muss demnach wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  u. s. w. ein Sesquioxid sein. Wenn dagegen von Hrn. Lothar Meyer so hartnäckig vertheidigte Auffassung richtig wäre, so würde die Molekularwärme der Erde,  $\text{BeO} = 6.20$ , und ihres Sulfats  $= 20.79$  sein, während die nämlichen Werthe<sup>1)</sup> für andere Monoxyde und deren Sulfate, hauptsächlich durch Regnault folgendermaassen bestimmt sind:

Molekularwärme		Molekularwärme	
Mg O	9.8	Mg SO <sub>4</sub>	26.6
Zn O	10.1	Zn SO <sub>4</sub>	28.0
Cu O	11.3	Cu SO <sub>4</sub>	29.3
Pb O	11.4	Pb SO <sub>4</sub>	26.4
Hg O	11.2	Mn SO <sub>4</sub>	27.5
Mn O	11.1	Ba SO <sub>4</sub>	26.3
Ni O	12.1	Sr SO <sub>4</sub>	26.2
		Ca SO <sub>4</sub>	26.7.

Die Molekularwärme der Erde  $\text{BeO}$  und ihres Sulfats,  $\text{BeSO}_4$ , würde demnach Werthe annehmen, welche, wie schon vorher bemerkt wurde, im ganzen Bereich der Chemie ganz vereinzelt und ohne Beispiel bleiben müssten. Die Formel  $\text{Be}_2\text{O}_3$  erfüllt dagegen die immer übereinstimmenden Forderungen der beiden Gesetze von Dulong-Petit und Neumann. Zwar ist die specifische Wärme des Berylliums zwischen  $0-100^\circ$  [5.79] etwas geringer als die normale Zahl; aber, wie wir schon bemerkt haben<sup>2)</sup>, gleicht darin Beryllium seinen Nachbarn in der periodischen Reihe: Aluminium [5.87] und Gallium [5.59].

Bei unseren Arbeiten über Beryllium haben wir gesucht, der Frage nach seiner Valenz eine möglichst allseitige Behandlung zu widmen; unsere experimentellen Untersuchungen, welche ohne vorgefasste Meinung ausgeführt sind, ergaben ungezwungen das Resultat, dass Berzelius in diesem wie in so zahlreichen anderen Fällen richtig geurtheilt und das Rechte getroffen hatte. Nach diesen Bemerkungen zu dem letzten Versuche des Hrn. Prof. Lothar Meyer seine nicht experimentell begründete Ansicht noch einmal aufrecht zu halten glaube ich die Diskussion über diesen Gegenstand zum Abschluss gebracht zu haben und überlasse nun jedem unbefangenen Leser zu entscheiden, ob nicht nach unseren bisherigen Kenntnissen die Ansicht richtig ist, dass Beryllium ein Atomgewicht von 13.65, oder genau die Hälfte des Aluminiums  $= 27.3$ , hat und dass die Beryllerde  $= \text{Be}_2\text{O}_3$  ist.

Upsala, Universitätslaboratorium, 5. November 1880.

<sup>1)</sup> Dem Gmelin-Krauts, Handb. der Chemie, 6. Aufl., I., 1, S. 45, 48, entnommen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1457.