

Elemente mit grösstem Atomvolum zeigen die grössten negativen Werthe, diejenigen mit kleinstem Atomvolum ein grosses positives Volum des Sauerstoffs. Das kleinste Volum besitzt der Kohlenstoff, nämlich 3.6, das Volum des Sauerstoffs in der verdichteten Kohlen-säure ($0.95 = \text{Dichte bei } 0^0$) beträgt $+ 21.2$.

Hieraus sieht man, dass die Grösse des Atomvolums des Sauerstoffs in den Oxyden bis zu einem gewissen Grade als ein Maass der Affinität der Metalle zum Sauerstoff angesehen werden kann.

Wie in den horizontalen Reihen des periodischen Systems der elektronegative Charakter mit dem Atomgewicht wächst, ebenso ändert sich das Volum des Sauerstoffs von negativen zu positiven Werthen. Das Umgekehrte scheint wieder in den vertikalen Gruppen, wenigstens bei den „paaren“ Elementen der Fall zu sein. In dieser Beziehung können weitere Untersuchungen der Metalle und ihrer Oxyde von grossem Werthe sein.

Zum Schlusse sagen wir Herrn M. M. Patisson Muir, Cains' College, Cambridge, unseren Dank für die Freundlichkeit, mit der er uns reines Wismuthpentoxyd zur Dichtebestimmung überlassen hat.

Owens College, Manchester, 20. December 1880.

14. Bohuslav Brauner: Ueber das Atomgewicht des Berylliums.

(Eingegangen am 24. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung am 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Die Frage nach dem Atomgewicht des Berylliums¹⁾ beschäftigt bekanntlich noch einige Chemiker, obwohl Hr. Nilson²⁾ dieselbe als vollständig gelöst ansieht, und zwar zu Gunsten des dreiwerthigen Berylliums.

Ich hatte vor mehr als zwei Jahren³⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass das zweiwerthige Beryllium den 11 Elementen mit kleinem Atomgewicht zuzuzählen sei, welche bei gewöhnlicher Temperatur von dem Dulong-Petit'schen Gesetze mehr oder weniger abweichen, nämlich: B, C, Mg, Al, Si, P, S und H, O, N, F (in festen Verbindungen).

Die neuesten ausführlichen und werthvollen Untersuchungen der Herren Nilson und Pettersson⁴⁾ behandeln 1) die Veränderung der specifischen Wärme des Berylliums, 2) die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen der Erdmetalle.

¹⁾ Diese Berichte XI, 381, 576, 906.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2085.

³⁾ Diese Berichte XI, 872.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 1451.

Der erste Theil wurde neuerdings von Hrn. Prof. Lothar Meyer¹⁾ ausführlich behandelt.

Aus dem zweiten Theile schliessen die schwedischen Gelehrten, dass für die physikalischen Eigenschaften der Beryllerde, wenn dieselbe als BeO angenommen würde, sich Werthe ergeben, „welche in dem ganzen Bereich der Chemie vereinzelt und ohne Beispiel stehen“.

Da sich diese Frage als eine Lebensfrage des „periodischen Systems“ herausstellt, und deshalb ein allgemeineres Interesse erregt, so erlaube ich mir in den folgenden Zeilen einige Bemerkungen dazu zu machen.

1) Wird die Beryllerde als BeO angenommen, so ist ihr Molekularvolumen = 8.3. Dieser Werth findet aber in der Zusammenstellung der Oxyde nach dem periodischen Gesetze (siehe Taf. I. der vorigen Abhandlung), da wo ein zweiwertiges Beryllium steht, seinen schönsten Platz. Denn als Uebergang vom Lithium zum Bor steht das Beryllium, und Aehnliches ist in den verticalen Gruppen der Fall:

I.	II.	III.
Li 7	Be 8	B 19
Na 11	Mg 12	Al 13
K 17	Ca 18	Sc 18.

Kommt aber das Volum von $\frac{2}{3}\text{BeO} = \frac{1}{3}\text{Be}_2\text{O}_3 = 12.5$ demjenigen von $\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$ nahe, so sehen wir auch, dass das Volum des zweiwertig gedachten Lithiums, $2 \times 7 = 14$, dem des MgO = 12 sehr nahe steht. Dies findet aber auch beim Bor und Silicium statt, denn $\frac{2}{3}\text{B}_2\text{O}_3 = 25.3$ und $\text{SiO}_2 = 23$, wird durch die aus dem periodischen Gesetze folgende Gleichung erklärt:

$$\text{Li} : \text{Mg} = \text{Be} : \text{Al} = \text{B} : \text{Si}.$$

Betrachten wir die Zahlen, welche das Volum des Sauerstoffs in den Oxyden ausdrücken, (Taf. II. vorige Abh.) so findet die Beryllerde + 2.7 wieder ihren berechtigten Platz zwischen Li = -9.8 und B = +8. Ferner sieht man, dass die Beryllerde in der Gruppe der alkalischen Erden als schwächste Basis fungirt:

BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
+ 2.7	- 1.8	- 7.2	- 12.9	- 8.5.

3) Betrachten wir die specifischen Volumina der wasserfreien Sulfate der ersten drei Gruppen, so wird die Stellung des Berylliums als II - 2 wiederum bestätigt. Die spec. Volumina sind auf 1 Atom Schwefel im Molekül bezogen, damit die Zahlen besser vergleichbar werden:

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1780.

	I.	II.	III.
2.	Li 49.9 ¹⁾	Be 43.0	B —
3.	Na 54.6	Mg 44.3	Al 42.2
4.	K 67.0	Ca 46.6	Se 48.8
5.	Rb 73.3	45.6 Zn	— Ga
6.	—	Sr 47.1	Y 59.6
7.	76.3 Ag	66.2 Cd ²⁾	49.9 Zn
8.	Cs 88.1	Ba 51.8	La 52.4
	—	—	Yb 55.7

Würde das dreiwertige Beryllium in der dritten Gruppe vor dem Aluminium stehen, so müsste das Volum seines Sulfats um einige Einheiten kleiner sein als 43, etwa 40. Indessen folgt aus der Gleichung: $\text{Li}:\text{Mg} = \text{Be}:\text{Al}$, dass die Volumina der Sulfate je zwei der Metalle nicht sehr abweichende Werthe besitzen werden, wie wir es bei den Oxyden gesehen haben.

Betrachten wir ferner die Molekularwärmen der Oxyde mit einer Anzahl Sauerstoffatome, welche der Nummer der Mendelejeff'schen Gruppen entspricht, indem wir die Zahlen auf ein Atom Metall im Oxyd beziehen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
2.	Li —	Be 6.2	B 8.3	C —	—	—
3.	—	Mg 9.8 Mg	Al 9.4 Al	11.5 Si	—	—
4.	—	Ca 10	Se 10.4	Ti 14.0	—	—
5.	15.6 Cu	10.1 Zn	9.8 Ga	—	—	—
6.	—	—	Y 11.6	Zr 13.3	—	Mo 19.1
7.	—	—	11.1 Jn	14.0 Sn	—	—
8.	—	—	La 12.2	Ce 15.0	—	—
9.	—	—	—	—	—	—
10.	—	—	Yb 12.7	—	—	W 18.5
11.	—	11.2 Hg	—	—	—	—
12.	—	—	—	Th 14.5	—	—

¹⁾ Ich fand das spec. Gew. des Li_2SO_4 bei 15° zu 2.21.

²⁾ Nach Thorpe und Watts aus $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ von mir berechnet.

Diese Zahlen beweisen, dass das sogenannte Neumann'sche Gesetz nur einen annähernden Ausdruck für die Beziehungen der spezifischen Wärme zur Zusammensetzung bildet, und deshalb für die Lösung der vorliegenden Frage nicht „von so durchschlagender Wichtigkeit“ ist, wie die HH. Nilson und Petterson annehmen.

Man kann im Gegentheil aus den genauen Untersuchungen derselben Forscher etwa den folgenden Satz ableiten: „Die Oxyde einer natürlichen Gruppe haben einander sehr nahe Molekularwärmen, welche aber mit dem Atomgewicht wachsen.“

Auch hier sehen wir, dass die Molekularwärme der dreierwertig gedachten Beryllerde derjenigen der Thonerde nahe kommt, denn

$$\frac{1}{3} \text{BeO} = \frac{1}{3} \text{Be}_2\text{O}_3 = 9.30; \quad \frac{1}{3} \text{Al}_2\text{O}_3 = 9.39;$$

aber auch $\frac{1}{3} \text{B}_2\text{O}_3 = 11.1$ und $\text{SiO}_2 = 11.5$.

Diese Beziehungen finden wiederum ihren Ausdruck in der Gleichung: $\text{Be} : \text{Al} = \text{B} : \text{Si}$.

Mit der Thatsache, dass dem kleinen Molekularvolum. auch eine kleine Molekularwärme entspricht, steht wohl auch diejenige in Einklang, dass die Elemente mit kleinem Atomgewicht und kleinem Atomvolum auch eine kleine Atomwärme besitzen.

Das Argument der Hrn. Nilson und Pettersson, dass kein metallisches Element bekannt sei, welches dem Doulong-Petit'schen Gesetz nicht folge, ist leider nicht sehr stichhaltig, denn der Unterschied zwischen Metallen und Nichtmetallen ist bekanntlich seit lange her ein bloß conventioneller, und es ist vielleicht am besten als Nichtmetalle nur die 8 Elemente H, O, N, C, F, Cl, Br, J zu betrachten, wie Mendelejeff in seinen russischen „Grundzügen der Chemie“ gethan hat, da sich die übrigen weit zweckmässiger im Zusammenhang mit den Metallen behandeln lassen.

5) Dieselbe Aenderung der Atomwärme zeigt der in den Oxyden enthaltene Sauerstoff:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
2.	—	2.4 Be	2.6 B	—	—	—
3.	—	Mg 3.8	Al 2.6	Si 2.8	—	—
4.	—	3.4 Ca	2.7 Se	3.8 Ti	—	—
5.	Cu 4.6	Zn 3.9	Ga 2.9	—	—	—
6.	—	—	3.5 Y	3.6 Zr	—	4.1 Mo
7.	—	—	Jn 3.1	Sn 3.8	—	—
8.	—	—	4.0 La	4.4 Ce	—	—
9.	—	—	—	—	—	—
10.	—	—	Yb 4.2	—	—	4.1 W
11.	—	Hg 4.8	—	—	—	—
12.	—	—	—	4.0 Th	—	—

Obwohl das Versuchsmaterial noch unzureichend ist, so sieht man doch, dass die Atomwärme für Sauerstoff mit dem Atomgewicht wächst.

6) Aber auch die chemischen Reaktionen der Berylliumverbindungen, unter denen mehrere von den der übrigen zweiwerthigen Metalle bedeutend abweichen, finden ihre Erklärung in den folgenden Gleichungen:



Das Beryllium unterscheidet sich von den Metallen der zweiten Gruppe ebenso, wie sich das Lithium von den Alkalimetallen und das Bor von den Metallen der Gruppe III. unterscheidet. Ich will hier darauf nicht näher eingehen, da dieser Gegenstand von Mendelejeff in seinen Abhandlungen¹⁾, besonders aber in seinem vorzüglichen, hier im Westen leider noch sehr wenig bekannten Grundzügen der Chemie (II. Theil, S. 826) ausführlich behandelt worden ist. Alle diese Reaktionen lassen sich aber aus den obigen drei Gleichungen vollständig erklären.

Ebenso findet der Umstand, dass das Beryllium mit den Alkalimetallen Doppelfluoride bildet, seine Erklärung in dem schwach basischen Charakter der Beryllerde.

7) Auch die Flüchtigkeit des Chlorids Be Cl_2 lässt sich aus den Gleichungen b) und c) ableiten, ohne dass man nöthig habe für dasselbe die Formel $\text{Be}_2 \text{Cl}_6$ anzunehmen.

8) Der Isomorphismus der Beryllerde mit der Thonerde ist von keiner Bedeutung, da auch das Zn O und Zr O_2 in derselben Form krystallisiren. Andererseits zeigen auch die Salze von Li und Na, von B und Al ebenso wie die von Be und Mg keinen Isomorphismus.

Um das Gesagte kurz zu wiederholen, so folgt:

- 1) aus dem Molekularvolum der Beryllerde,
- 2) demjenigen ihres Sulfats,
- 3) der Molekularwärme der Erde,
- 4) der Atomwärme des darin enthaltenen Sauerstoffs,
- 5) aus dem chemischen Charakter des Berylliums mit gröss-

ter Wahrscheinlichkeit, dass sein Atom $\overset{\pi}{\text{Be}} = 9.1$ und sein Oxyd BeO ist.

Die Zahlen, welche auf diese Formel bezogen sind, sind nicht, wie die HHrn. Nilson und Pettersson angeben, „im ganzen Bereich der Chemie vereinzelt und ohne Beispiel“, sondern entsprechen auf das Genaueste der Stellung des zweiwerthigen Berylliums im

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. 8. S. 165. — Chem. News XL, 808.

natürlichen System der Elemente. Ferner finden sie ihre Analogie in dem Elemente Lithium, und auch in chemischer Beziehung erweist sich das letztere Metall als das nächste Atomanalogon des Berylliums. Hieraus folgt, dass das Beryllium, ebenso wie 11 andere Elemente mit kleinem Atomgewicht eine Ausnahme von der Dulong-Petit'schen Regel bildet.

Owens College, Manchester, 20. December 1880.

15. Carl Cosiner: Ueber Derivate des β -Naphtylamins.

(Eingegangen am 29. December 1880; verl. in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. Pinner.)

Das in den folgenden Versuchen angewandte β -Naphtylamin war durch Einwirkung von Ammoniak auf β -Naphtol bei höherer Temperatur erhalten worden¹⁾. Durch Auflösen in heisser verdünnter Salzsäure kann das so erhaltene Produkt von etwa beigemischem β -Naphtol oder Dinaphtylamin, die sich beim Erkalten ausscheiden, befreit werden. Aus der Lösung durch Ammoniak gefällt und aus Alkohol nmkrystallisirt erhält man die Base leicht rein in Form von glänzenden Blättchen, die bei 112° schmelzen, auch sonst die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften wie die von Liebermann²⁾ beschriebene Verbindung zeigen und somit mit derselben identisch sind.

Die von mir erhaltenen Derivate zeigen den entsprechenden α -Verbindungen gegenüber weder in Bezug auf Krystallform noch in Betreff der Höhe der Schmelztemperaturen einen specifischen Unterschied; sie krystallisiren bald in Form von Blättern, bald als Nadeln, und schmelzen theils bei höherer, theils bei niedrigerer Temperatur als die entsprechenden α -Verbindungen.

Formo- β -naphtalid.

Durch Digeriren des Naphtylamins mit Ameisensäureäther in concentrirter alkoholischer Lösung gewonnen, stellt es, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse, kleine Blättchen dar, die sich an der Luft etwas röthen und bei 120° schmelzen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	77.19	76.94 pCt.
H	5.26	5.44 -

¹⁾ Badische Anilin- und Sodafabrik Patent-Anmeld. 7007. K. Oehler Offenbach Patent-Anmeld. No. 14978.

²⁾ C. Liebermann und Scheiding, Ann. Chem. Pharm. 183, 264.