

Zu bemerken ist, dass die beiden zuletzt beschriebenen Natriumsulfosalze mehr Krystallwasser besitzen, als die Kalium- oder Ammoniumsulfosalze; in gleicher Weise besitzen auch die Natriumvanadate im Durchschnitt einen grösseren Krystallwassergehalt als die Kalium- oder Ammoniumvanadate.

Was schliesslich das Verhältniss von Sauerstoff zu Schwefel in den oben beschriebenen Sulfovanadaten anbetrifft, so stehen die Natriumsalze ihrer Zusammensetzung nach den Sauerstoffsalzen näher, als die Kalium-, bezw. Ammoniumsulfovanadate. Analoge Beobachtungen wurden früher von G. Krüss ¹⁾ bei der Bildung von Molybdänsulfo- und Molybdänoxysulfo-Salzen gemacht.

Im Obigen sind die Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Vanadinsulfosalze nur in Kürze geschildert. Um diese Verbindungen überhaupt sicher zu erhalten, muss man eine Reihe von ganz bestimmten Versuchsbedingungen genau einhalten. Alles hierauf Bezügliche, sowie eine nähere Beschreibung der Sulfovanadate findet sich in einer an Liebig's *Annalen der Chemie* eingesandten Abhandlung »über Sulfosalze des Vanadins«.

407. Gerhard Krüss und Hermann Morah: Untersuchungen über das Beryllium.

[II. Mittheilung.]

[Aus dem chem. Labor. der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

In einer früheren Mittheilung ²⁾ war von uns darauf hingewiesen worden, dass durch Anwendung einer neuen, kurz beschriebenen Methode ein ganz reines Berylliumoxyd gewonnen werden kann, welches im Gegensatz zu der bisher für rein gehaltenen Beryllerde sich in concentrirter Salzsäure auch bei Anwendung grosser Oxydmengen absolut farblos löst. Unsere damals ausgesprochene Absicht, mit solcher Beryllerde, ihrer grossen Reinheit wegen, eine abermalige Bestimmung des Berylliumäquivalentes vorzunehmen, ist nunmehr ausgeführt. Es sei hier in Kürze über den Gang und die Resultate dieser Untersuchung berichtet, während eine ausführliche Beschreibung

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 727—737.

der Versuche demnächst in Liebig's Annalen der Chemie mitgeteilt werden soll.

Zur Neubestimmung des Beryllium-Aequivalentes wurde derselbe Weg gewählt, welchen auch Nilson und Petterson ¹⁾ zum gleichen Zwecke benutzt haben, und welcher auf der Ueberführung des wasserhaltigen Sulfates, $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, in Beryllerde durch heftiges Glühen beruht. Diese Methode ist eine vorzügliche, denn das Sulfat ist verhältnissmässig leicht absolut rein zu gewinnen; auch ist es nicht hygroskopisch und lässt sich vollkommen genau abwägen. Im pulverisirten Zustande verliert es, ohne sich zu blähen, sein Krystallwasser, und zwar zwei Moleküle beim Erwärmen auf 105° und den Rest bei einer Temperatur von $250\text{--}260^\circ$. Nach heftigem Glühen hinterlässt es Beryllerde und giebt bei hellster Rothgluth in einer Ammoniakatmosphäre auch die letzten Spuren von Schwefelsäure ab, auch wenn grössere Sulfatmengen auf einmal verglüht werden.

Zur Darstellung des schwefelsauren Berylliums wurde die nach der früher beschriebenen Methode dargestellte ganz reine Beryllerde in Platinschalen in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallabscheidung eingengt und unter stetem Umrühren erkalten gelassen. Der ausgeschiedene Krystallbrei wurde häufig mit absolutem Alkohol dekantirt, schliesslich auf einem Trichter gesammelt und mit Alkohol bis zur Entfernung auch der letzten Spuren von freier Säure ausgewaschen. Nach möglichster Absaugung des anhaftenden Alkohols löste man den Rückstand in kaltem Wasser, engte die Lösung in Platinschalen auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallabscheidung ein und sammelte, nachdem der Schaleninhalt abermals unter Umrühren erkalte war, die ausgeschiedene Masse auf einem Trichter. Das viermal umkrystallisirte Berylliumsulfat wurde in kaltem Wasser gelöst und die Lösung in Platinschalen unter Glasglocken über Schwefelsäure stehen gelassen, bis die Krystallabscheidung begann. Dann wurde filtrirt und das Filtrat abermals zur Krystallisation über Schwefelsäure hingestellt. Das jetzt sich abscheidende Sulfat wurde zur Atomgewichtshestimmung des Berylliums benutzt, während die schliesslich zurückbleibende Mutterlauge entfernt ward. Auf diese Weise dienten nur die mittleren Fractionen der ausgeschiedenen Krystallaggregate zu den Aequivalentbestimmungen der Beryllerde.

Zur Ausführung der letzteren wurden die glänzenden, stark lichtbrechenden Krystalle des Berylliumsulfates, $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, nach dem Trocknen zwischen geglättetem Fließpapier vorsichtig im Achat-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1451.

mörser pulverisirt, abermals zwischen Fließpapier von etwa noch anhaftender Mutterlauge befreit und in Platinschalen bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorpenoxyd stehen gelassen. Dann ward ein Platintiegel ¹⁾ mit dem Salze beschickt; derselbe besass in etwa zwei Drittheilen seiner Höhe eine Verjüngung, die ein genau passendes und fest anliegendes feines Platinsieb trug. Geschlossen wurde der Tiegel durch einen durchbohrten Platindeckel, dessen Oeffnung durch ein drehbares Platinscheibchen verschliessbar war. Bei allen Wägungen diente ein zweiter Tiegel von genau der gleichen Form und demselben Gewicht als Tara²⁾.

Zunächst wurde das trockene Berylliumsulfat, $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ im Tiegel einen halben Tag lang auf 105° , dann unter allmählicher Steigerung der Temperatur einen halben Tag auf 255° erhitzt. Hierauf ward mit freier Flamme die Säure des Sulfates verjagt, wobei die Temperatur stets so regulirt wurde, dass nur eine gemässigte Entwicklung von Schwefeltrioxyddämpfen auftrat. Zum Schlusse glühte man den Tiegelinhalt in einem Strom von ammoniakhaltiger Luft auf das Heftigste bis zur Gewichtskonstanz. In folgender Tabelle finden sich die Resultate der also ausgeführten Analysen zusammengestellt:

(Siehe Tabelle auf Seite 2555)

Aus den gewonnenen Zahlen berechnet sich für das Aequivalent des Berylliums [$\text{O} = 15.96$] als Mittel der Werth 4.516, gefolgert aus den scheinbaren Gewichten der eingewogenen Sulfate und der durch Glühen derselben erhaltenen Beryllerden. Eine unter Benutzung der specifischen Gewichte des Sulfates, der Beryllerde und der angewandten Gewichtsstücke ausgeführte Berechnung der wirklichen Gewichte im luftleeren Raum erwies sich als unwesentlich, da die dadurch hervorgerufene Aenderung im Berylliumäquivalent die Grenzen der Versuchsfehler nicht überschritt.

Die nur dreimal umkrystallisirten Beryllsulfate ergaben etwas höhere Aequivalente, als die vier oder fünf Mal umkrystallisirten Präparate, so dass in den ersteren neben Beryllerde vielleicht noch Spuren von anderen Erden mit höheren Aequivalenten enthalten waren. Zur endgültigen Berechnung des Berylliumäquivalentes sind demnach nur die Analysen der vier und fünf Mal umkrystallisirten Sulfate heranzuziehen, und es ergibt sich aus den Aequivalent-Bestimmungen III

¹⁾ Der Tiegel war sorgfältig von allen dem Platin legirten Eisen befreit worden, indem zunächst reiner Salmiak, später oftmals schwefelsaure Thonerde in demselben verglüht worden war.

²⁾ Ueber alle übrigen bei diesen Bestimmungen beobachteten Vorsichtsmassregeln wird in den Annalen das Nähere berichtet werden.

Äquivalentbestimmungen des Berylliums.

Nummer des Versuchs	Ursprung des Materials	Das angewandte Sulfat war aus Wasser un- kristallisirt worden	Angewandte Gramme Beryllium- sulfat	Verlust von Wasser und Schwefelsäure nach dem Weissglühen in		Gefundene Beryllerde in		Gefundenes Äquivalent des Berylliums, wenn das Äquivalent des Sauerstoffs ist:	
				Grammen	Prozenten	Grammen	Prozenten		O = 7.98
I	Leukophon	3 Mal	21.1928	18.1920	85.840	3.0008	14.160	4.532	4.543
II	»	3 »	16.2038	13.90925	85.839	2.29455	14.161	4.533	4.544
III	»	4 »	15.49845	13.30325	85.864	2.1902	14.136	4.507	4.518
IV	»	4 »	20.1086	17.2603	85.857	2.8483	14.143	4.515	4.526
V	»	4 »	22.0465	18.9298	85.863	3.1167	14.137	4.508	4.519
VI	»	4 »	4.9619	4.2600	85.854	0.7019	14.146	4.515	4.526
VII	»	5 »	18.3249	15.7328	85.855	2.5921	14.145	4.517	4.528
VIII	Beryll	4 »	21.3907	18.3654	85.857	3.0253	14.143	4.515	4.526
IX	»	4 »	20.18045	17.3279	85.865	2.85255	14.135	4.507	4.518
X	Gadolinit	4 »	20.0253	17.1925	85.854	2.8328	14.146	4.518	4.529
XI	»	4 »	18.9840	16.3008	85.866	2.6832	14.134	4.505	4.516
XII	»	4 »	17.0072	14.5999	85.845	2.4073	14.155	4.527	4.538
XIII	»	4 »	22.5044	19.3239	85.867	3.1805	14.133	4.504	4.515
XIV	»	4 »	20.88675	17.9303	85.846	2.95645	14.154	4.526	4.537
XV	»	4 »	19.0591	16.36605	85.870	2.69305	14.130	4.502	4.513
XVI	»	4 »	17.8227	15.3001	85.847	2.5226	14.153	4.525	4.536
Summa: 296.18755				254.29425	85.856	41.8933	14.144	4.533	4.527
								Maximalwerth: 4.516	4.544
								Minimalwerth: 4.502	4.513

bis XVI der obigen Tabelle für Beryllium ein Aequivalent von 4.514
 oder $\overset{\text{II}}{\text{Be}} = 9.028$, wenn $\text{O} = 15.96$ gesetzt wird; unter der Annahme
 von $\text{O} = 16$, ergibt sich das Atomgewicht des Berylliums gleich 9.05.

Es ist schon in unserer ersten Abhandlung über das Beryllium
 und eingangs dieser Mittheilung darauf hingewiesen worden, dass vor
 der Bestimmung des Berylliumäquivalentes aus der bisher für rein
 gehaltenen Beryllerde noch eine Beimengung entfernt werden konnte,
 und man sieht ein, dass jene Verunreinigung der so leichten Beryll-
 erde mit einem feuerfesten Oxyd das Aequivalent des Berylliums bisher
 stets erhöhen musste. Der von uns gefundene Werth ist dements-
 prechend auch bedeutend niedriger, als das früher zumeist gebräuch-
 liche Awdejew'sche Atomgewicht $\text{Be} = 9.22$, und auch noch um
 etwas geringer, als die von Nilson und Petterson gefundene Zahl
 9.081¹⁾. Woraus der den meisten Beryllerden beigemengte Körper,
 welcher konzentrirten sauren Berylliumchloridlösungen jene gelb-
 lich-grüne Farbe verleiht, besteht, können wir zur Zeit aus Mangel
 an Material noch nicht entscheiden. Es sind jedoch grössere Mengen
 von Beryllmineral in Arbeit genommen, so dass wir uns vorbehalten,
 in einiger Zeit auch über diesen Gegenstand Näheres mitzuthellen.

408. Karl Seubert und K. Kobbé: Ueber die Zusammen- setzung einiger Doppelsalze des Rhodiums.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.
 (Eingegangen am 6. August.)

Eine Arbeit über das Atomgewicht des Rhodiums²⁾ gab uns in
 der letzten Zeit Veranlassung, einige Doppelsalze dieses Elementes
 darzustellen, über deren Zusammensetzung sich in der chemischen
 Literatur widersprechende oder nur unvollständige Angaben finden.
 Wenn auch eine eingehendere Untersuchung dieser Verbindungen zur
 Zeit nicht in unserer Absicht lag, so wurden doch sorgfältige Ana-
 lysen derselben ausgeführt, da uns daran lag, ein Urtheil über ihre
 Verwendbarkeit zur Atomgewichtsbestimmung des Rhodiums zu ge-
 winnen. Das Ergebniss derselben mag hier eine Stelle finden, um so

¹⁾ $\text{O} = 15.96$.

²⁾ Dieselbe ist abgeschlossen und wird in nächster Zeit veröffentlicht
 werden. Für das Atomgewicht des Rhodiums wurde der Werth $\text{Rh} = 102.73$
 gefunden.