

Was die Frage betrifft, ob es zur Klasse der Lactame oder Lactime gehört, so können wir für die Entscheidung derselben keine experimentellen Beweise beibringen, indessen macht die Analogie mit dem Isatin das Vorhandensein der Lactimgruppe im höchsten Grade wahrscheinlich.

Ebenso wie bei der Addition des Hydroxylamins zum Isatin die Lactimgruppe unverändert erhalten bleibt, so wird dies aller Wahrscheinlichkeit nach auch beim Chinisatin der Fall sein.

Damit wäre die Richtigkeit der in obiger Tabelle befindlichen Formel des Chinisatins so gut wie bewiesen.

248. L. F. Nilson und Otto Pettersson: Ueber die Dampfdichte des Chlorberylliums.

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Interesse, welches von Seiten des periodischen Gesetzes sich an der Feststellung des wahren Atomgewichts des Berylliums knüpft, machte schon damals, als wir mit unseren ersten Versuchen über die Atomwärme des Metalls beschäftigt waren, den Wunsch in uns rege, die endgültige Entscheidung in dem Gesetz von Avogadro anstatt in demjenigen von Dulong zu suchen, durch Bestimmung der Dampfdichte irgend einer gasförmigen Verbindung des Elementes. Es gelang uns wirklich, die Aethylverbindung von Beryllium darzustellen; sobald wir aber versuchten, dieselbe zu destilliren, trat plötzliche und gewaltsame Dissociation ein. Die Methoden der Dampfdichtebestimmung bei hohen Temperaturen waren damals zu wenig ausgebildet, dass wir uns auf Versuche mit den Haloidverbindungen von Beryllium einlassen konnten, zumal da wir gefunden hatten, dass Chlorberylliumglas und Porzellan zerfrisst. Auch späterhin, nach Einführung der Dampfdichtebestimmung nach dem Luftverdrängungsprincip, wollte es dem Urheber der Methode, V. Meyer, nicht gelingen, die Dampfdichte von Chlorberyllium zu messen. Er äussert darüber (diese Berichte XIV, 1455) »Die Dampfdichte des Chlorberylliums vermochte ich nicht zu bestimmen, da es, obwohl sehr schön sublimirend, beim Verdampfen selbst im Stickgase stets etwas Chlor abgiebt.« Als wir neulich für krystallographische Zwecke metallisches Beryllium darstellten, hatten wir Gelegenheit, die Angabe V. Meyer's zu prüfen. Wir fanden, dass die Entwicklung von freiem Chlor nicht auf einer

wirklichen Dissociation des Chlorids¹⁾, sondern auf der oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs der Luft beruht, welche das Chlorid in der Weise zersetzt, dass Oxyd und freies Chlor auftritt. Die wirklichen Schwierigkeiten, welche der Bestimmung des specifischen Gewichts des Chlorberylliumgases im Wege stehen, reducirten sich also darauf, den Dampf des Chlorids bei der Darstellung und während der Bestimmung vor jeder Berührung mit Glas, Luft und Feuchtigkeit zu schützen.

Darstellung und Analyse des Chlorberylliums.

Es giebt nur ein einziges sicheres Mittel, absolut reines Chlorberyllium darzustellen, nämlich das Erhitzen des Metalls im trocknen Chlorwasserstoffstrom. So bereitet ist das Chlorid eine leicht schmelzbare und flüchtige schneeweiße Masse ohne den geringsten Stich ins Gelbliche von kleinen, bisweilen durchsichtigen Krystallen, welche zu einer wasserhellen, lichtbrechenden Flüssigkeit schmelzen. Der Schmelz- und Kochpunkt liegt viel niedriger, als gewöhnlich angenommen wird. Carnelley hat bekanntlich den Schmelzpunkt dieses Chlorids durch Experiment = 585 bis 617^o, durch Berechnung = 547^o bis 597^o bestimmt. Da wir bei der Darstellung immer Platingefässe anwenden mussten, hatten wir nicht Gelegenheit, den Eintritt des Schmelzens genau zu beobachten; wir werden aber in dem Folgenden zeigen, dass wir die Dampfdichte des Chlorids unter gewöhnlichem Druck bei Temperaturen bestimmt haben, welche 100—150^o niedriger als der von Carnelley berechnete oder experimentell gefundene Schmelzpunkt liegen.

Das Material zu jeder Dampfdichtebestimmung bereiteten wir aus 5—6 mg Berylliummetall, welches in einem engen Platinrohr (siehe Fig. 5), ausserhalb von einem schwer schmelzbaren Glasrohr umgeben, zuerst durch Erhitzen in einem Strome trockener Luft von jeder Spur Feuchtigkeit befreit war. Danach wurde Salzsäuregas (nach Davy's Vorschrift aus concentrirter Schwefelsäure und NH_4Cl bereitet) in gut geregelter Weise über das Metall geleitet und nach dem Passiren einer Trockenröhre mit Phosphorsäureanhydrid in einem Stickstoffbestimmungsapparat absorhirt. Salzsäuregas greift das Metall bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht an. Sobald jede Spur von Luft aus der Röhrenleitung ausgetrieben war (was gewöhnlich mehrere Stunden dauerte), wurde das Metall erhitzt und der von demselben substituirt

¹⁾ Als wir mit den Vorbereitungen zu den folgenden Dampfdichtebestimmungen beschäftigt waren, erhielten wir briefliche Nachricht, dass Mr. Humpidge in Aberystwyth gleichzeitig dieselbe Aufgabe in Arbeit genommen. Es wurde die Abrede getroffen, dass wir beiderseits unsere eigene Arbeit unabhängig von einander fortsetzen und publiciren sollten.

Wasserstoff in dem graduirten Rohr aufgefangen und gemessen. Das gebildete Chlorid wurde in dem äussersten Theil der Platinröhre sublimirt. Diese Abtheilung des Platinrohrs wurde nachher mittelst einer Scheere abgeschnitten, eine gut anpassende Hülse von Platinblech (mit Gold gelöthet) über den offenen Theil des kleinen Platineimerchens geschoben und das Ganze in einer Einwägungsröhre von Glas gewogen. Nach dem Verlauf des Experiments erfuhr man durch Zurückwägung des leeren Eimerchens die Quantität von Chlorberyllium, welche darin eingeschlossen gewesen. Das Gewicht des Chlorids variirte in den einzelnen Versuchen zwischen 26 und 46 mg.

Nachdem wir gefunden, dass bei der Bereitung und Sublimation des Chlorids im Salzsäuregas kein freies Chlor auftritt, dass aber jede Spur Luft sogleich oxydirend wirkt, schritten wir zu den folgenden Destillationsversuchen mit Chlorberyllium in Salzsäure- und Kohlensäuregas bei höherer Temperatur.

Ein enges, 80 cm langes Rohr von Platinblech (siehe Fig. 4), mit Gold luftdicht gelöthet, wurde in einem passenden Rohr von böhmischem Glas eingelegt und in dem Glaser'schen Verbrennungsofen auf 706° C. (nach der Angabe des Luftthermometers) erhitzt. Eine Quantität von 0.3—0.4 g Berylliumchlorid wurde 4—6 Mal hin und zurück durch die rothglühende Röhre sublimirt, zuerst in einem Strome von Salzsäure-, nachher in Kohlensäuregas. Die Zuleitungsröhren waren in der Weise angebracht, dass die Richtung des Gasstromes beliebig gewechselt werden konnte (Fig. 4). Das austretende Gas wurde durch eine Kugelhöhre mit Jodkaliumlösung geleitet. Es zeigte sich, dass das Molekül des Berylliumchlorids weder in Salzsäure- noch in Kohlensäuregas eine Zersetzung erleidet, sobald wir aber Spuren von Luft mit den Gasen eintreten liessen, zeigte sich sogleich freies Jod in der Kugelhöhre. Dieser Versuch überzeugte uns, dass die Dampfdichte des Chlorids sehr gut in einer Atmosphäre von Kohlensäure zu bestimmen sei.

Um uns zu überzeugen, dass das Chlorid rein war und nur aus Metall and Chlor bestand, analysirten wir eine Quantität von 0.3041 g. Das eingewogene trockene Metall wog 0.0377 g. Das damit äquivalente Wasserstoffvolumen betrug 80.41 ccm bei 0° und 760 mm und wog also = 0.007199 g. Diese Wasserstoffmenge ist äquivalent = 0.0327 g reinem Berylliummetall. Es berechnet sich also in dem von uns angewandten Metallpräparat 0.0050 g Oxyd, während der in der Platinröhre wirklich zurückgebliebene Rest 0.0041 g wog.

Das sublimirte Chlorid wurde unter besonderen Vorsichtsmaassregeln in Wasser gelöst und das Chlor als Chlorsilber bestimmt (durch Wägen) = 0.2695 g.

Das Resultat der Analyse war also:

Eingewogenes Metall (trocken) = 0.0377 g	}	Metall = 0.0336 g
Rückstand nach der Operation = 0.0041 g Oxyd		
Gewicht des Berylliummetalls (berechnet aus dem		
Wasserstoffvolumen) = 0.0327 g		
Chlor, gefällt aus der Lösung des Chlorids = 0.2695 g		
Gefunden: Be + Cl = 0.3031 g		
Eingewogen: (als Chlorid) = 0.3041 g.		

Nachdem es also bewiesen, dass das Chlorberyllium rein war und dass sein Molekül wenigstens bei 706° in einer Kohlensäureatmosphäre keiner Dissociation unterliegt, schritten wir zu der

Ausführung der Dampfdichtebestimmung.

In der Sitzung der französischen Akademie der Wissenschaften, 23. Februar 1874, beschrieb Dumas (C. R. 78, 536) ein neues, von Dulong vorgeschlagenes Princip zur Bestimmung der Dichte hochsiedender Dämpfe, welches auf die Verdrängung und Messung einer der verdampfenden Substanz äquivalenten Luftmenge beruhte. Aus der späteren Entwicklung dieses wichtigen Principes möchten wir nur die folgenden Hauptmomente hervorheben:

1) die ursprüngliche Anordnung der Methode von V. und C. Meyer (diese Berichte XI, 1867 und 2253), wonach die Erhitzung (bei niederen Temperaturen) in einem Mantelrohr, im Dampfe einer constant siedenden Substanz, bei hoher Temperatur im Perrot'schen Ofen geschieht und das verdrängte Gasvolumen in einem gradirten Rohr über Wasser aufgesammelt wird;

2) die von Crafts eingeführte Messung des Gasvolumens in einem Manometer, das bei constanten Temperaturen gehalten wird;

3) die Verbindung der Dampfdichtebestimmung mit einer genauen Messung der Temperatur durch die calorimetrische Methode (V. Meyer) oder das Gasverdrängungsverfahren (Crafts und Fr. Meier, diese Berichte XIII, 856);

4) der neueste Vorschlag von H. Schwarz (diese Berichte XVI, 1051), welcher als Erhitzungsgefäß eine schwer schmelzbare Glasröhre benutzt, welche in der eisernen Rinne eines gewöhnlichen Verbrennungsofens erhitzt wird und die verdrängte Luft in einem Stickstoffbestimmungsapparat aufnimmt. Es wird dadurch einem jeden Chemiker ein bequemer Ausweg eröffnet, Dampfdichtebestimmungen bei ziemlich hohen Temperaturen mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln des Laboratoriums, ohne besonders dazu beschaffter Apparate, auszuführen.

In den folgenden Versuchen haben wir die Vorzüge der früheren Methoden mit den besonderen Vorsichtsmassregeln, welche das eigenthüm-

liche Verhalten des Chlorberylliums bei Glühhitze erfordert, zu vereinigen versucht. Dazu haben wir eine Temperaturbestimmung mittelst des Luftthermometers mit der Methode verbunden, eine Ergänzung des Verfahrens, welche wir aus Erfahrung einem Jeden, der sich mit dieser Art von Dampfdichtebestimmungen beschäftigt, empfehlen möchten.

Auf die eiserne Platte eines schräg aufgestellten Glaser'schen Verbrennungsofens (siehe Fig. 1 und 2) war ein einfaches schmiedeeisernes Gestell von 2 Bügeln angebracht, woran 2 Röhren (abgeschnittene Stücke eines gewöhnlichen Gasleitungsrohres von etwa 22 mm lichter Weite) symmetrisch aufgehängt waren, so dass sie gleichförmig von sämtlichen Flammen des Ofens umspült wurden. Die eine von diesen Röhren diente als Futteral des Erhitzungsrohres (von ausserordentlich schwer schmelzbarem böhmischen Glase), worin der Versuch ausgeführt wurde, die andere diente zur Aufnahme des Luftthermometers (eine Glasröhre von derselben Sorte und Kaliber, nur etwas kürzer, von 50 ccm Inhalt). Da das Chlorberyllium Glas so heftig angreift, dass eine jede Bestimmung, worin sein Dampf in irgend eine Berührung mit der Glaswandung der Röhre kam, vollkommen verfehlt war, wurde in der Erhitzungsröhre (Fig. 6) eine mit Gold luftdicht geföthete Hülse von Platinblech eingeschoben, worin die Vergasung des Chlorids stattfand. Um das Hingleiten des Platineimerchens ¹⁾ über die Mündung der Platinhülse zu erleichtern, wurde das Glasrohr an dieser Stelle ein wenig verjüngt (Fig. 6). Da Chlorberyllium sich in der Glühhitze mit Luft in der Weise umsetzt, dass Oxyd und freies Chlor gebildet wird, musste aus dem Rohr durch Auspumpen und fortwährendes Einleiten von trockner Kohlensäure mittelst eines engen Platinrohres jede Spur von Luft entfernt sein. Auch das Manometer »a« (Fig. 3), worin das verdrängte Kohlensäurevolumen aufgefangen wurde, enthielt vorher Kohlensäure. Dicht daneben befand sich das zweite Manometer »b« zur Messung des aus dem Luftthermometer ausgetriebenen Luftvolumens. Die beiden Schenkel jedes Manometers waren von einem äusseren Mantelrohr, das mit Wasser gefüllt war, umgeben und mit einer Millimetertheilung versehen. Jedes Millimeter an »a« entsprach durchschnittlich 0.067 ccm, in »b« 0.071 ccm. Das Quecksilberniveau in beiden konnte durch die Schlittenvorrichtungen (siehe Fig. 1 und 3) genau eingestellt werden. Obschon die Ablesungen ohne Kathetometer ausgeführt wurden, schliesst die Art des Kalibrirens (durch Auswägen mit Quecksilber) und die gewählten Dimensionen der Manometerröhren jede Möglichkeit aus, dass wir bei den einzelnen

¹⁾ Dasselbe befand sich vorher in der mit einem kurzen Glasrohr ausgefüllten Kautschukverbindung (Fig. 1) und fiel bei der leisesten Biegung derselben in das glühende Rohr.

Versuchen Fehler von mehr als höchstens $\frac{1}{2}$ mm ($= 0.03$ ccm) begehen konnten.

Der Einfluss eines solchen Fehlers auf die Dampfdichte ist ver-schwindend, auf die Temperaturbestimmung ist er bei höheren Wärme-graden nicht ohne Einfluss. Wir bezeichnen mit

V_0 das Volumen des Luftthermometers bei 0° ,

ω_0 das Volumen der capillaren Röhren zwischen Thermometer und Manometer,

W das im Manometer gemessene Luftvolumen,

t° die Temperatur im Ofen,

τ° die Anfangstemperatur,

Θ° die Temperatur der Luft in ω während des Versuchs,

δ° die Temperatur des Manometers,

α den Ausdehnungscoefficienten der Luft $= 0.00367$,

γ den Ausdehnungscoefficienten des Glases $= 0.00003$.

Die Formel zur Berechnung der Temperatur wird

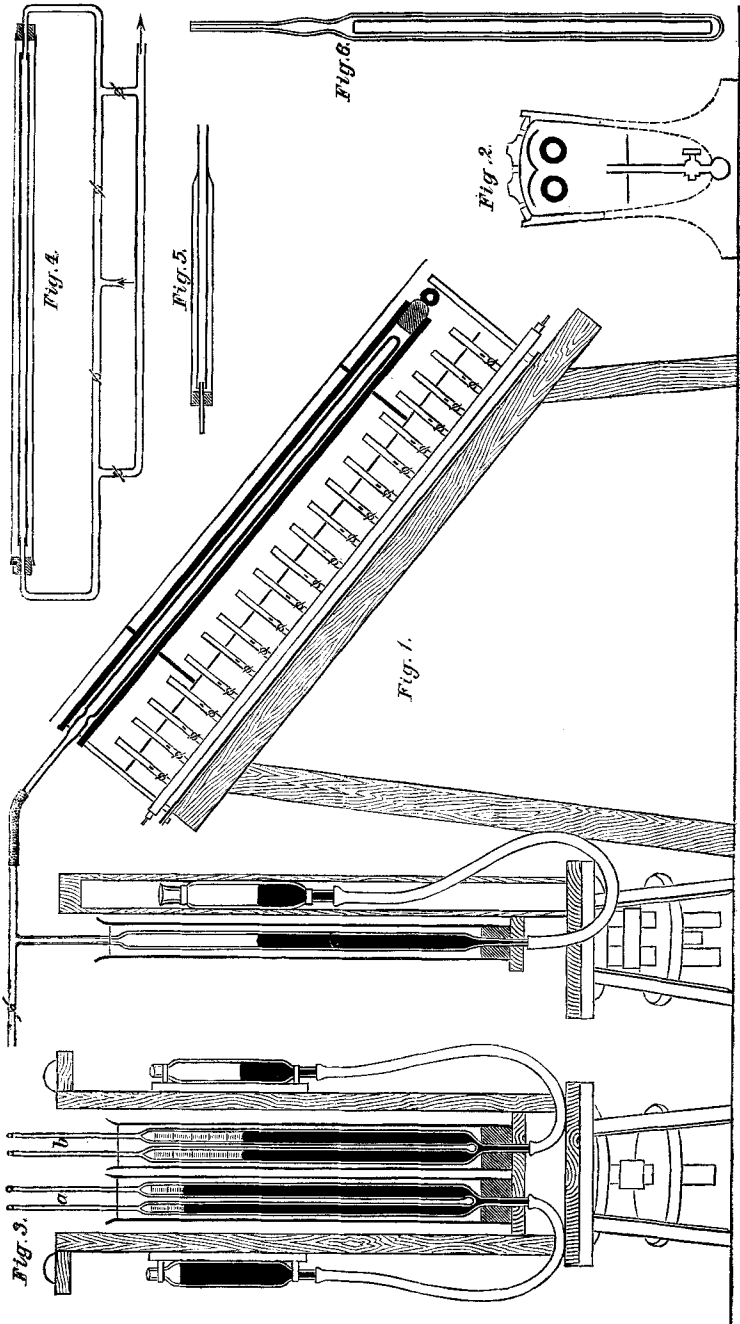
$$V_0 \frac{1 + \gamma t}{1 + \alpha t} + \omega_0 \frac{1 + \gamma \Theta}{1 + \alpha \Theta} + \frac{W}{1 + \alpha \delta} = V_0 \frac{1 + \gamma \tau}{1 + \alpha \tau} + \omega_0 \frac{1 + \gamma \tau}{1 + \alpha \tau}$$

Durch Differentiation erhalten wir

$$\frac{V_0 \gamma (1 + \alpha t) - V_0 \alpha (1 + \gamma t)}{(1 + \alpha t)^2} dt + \frac{1}{1 + \alpha \delta} dW = 0$$

$$dt = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{(1 + \alpha t)^2}{(\alpha - \gamma)(1 + \alpha \delta)} dW.$$

Wird der grösste mögliche Fehler, $dW = 0.03$ ccm angenommen, so ist für $t^\circ = 300^\circ$, $dt = 0.67^\circ$ C. [$V_0 = 50.303$ ccm] für $t^\circ = 800^\circ$, $dt = 2.28^\circ$ C. Ein besonderer Versuch musste aber entscheiden, ob die Hitze der Flammen sich gleichförmig auf beide Röhren vertheilt, oder ob vielleicht irgend ein Mangel an Symmetrie in der Aufstellung Fehler verursacht, die ausserhalb der eben erwähnten Grenzen fallen. Als wir in jedes Rohr ein Luftthermometer anbrachten und mit den Manometern verbanden, fanden wir, dass es schwieriger war, eine niedrige Temperatur im Ofen gleichförmig zu erhalten, als eine höhere. Sobald die Röhren lebhaft glühen, ist dies leichte Sache, zwischen 400 und 500° C. beobachteten wir dagegen Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Thermometern, welche bisweilen sogar 12 oder 14° betragen. Wir überzeugten uns aber, dass man durch geeignete Schirmvorrichtungen, welche jede Zugluft von dem Ofen abhalten, auch bei niederen Temperaturen eine gleichförmige Temperatur in beiden Röhren erhalten kann.



Folgende Tabelle enthält die Resultate unserer Experimente:

Versuch	Gewicht der Substanz g	Verdrängtes Kohlensäure- volumen bei 0° und 760 mm ccm	Tempe- ratur (Luft- thermo- meter) Grad C.	Dampf- dichte des Chlorids »σ«	Bemerkungen
1.	0.0465	5.340	490	6.7...	{ Sehr langsame Verdampfung, Bestimmung unsicher.
2.	0.0279	5.168	520	4.174	
3.	0.0379	9.556	589	3.067	{ Vollständige langsame Verdampfung. Normaler Verlauf des Versuchs.
4.	0.0382	9.745	597	3.031	
5.	0.0373	9.339	604	3.090	
6.	0.0379	10.272	686	2.853	
7.	0.0390	10.306	720	2.926	
8.	0.0253	7.118	745	2.753	
9.	0.0409	11.323	812	2.793	

Die berechneten Dampfdichten des Chlorids sind für:

Atomgewicht von Be	Molekül des Chlorids	Dampfdichte
Be ^{'''} = 13.65 = 3 × 4.552	Be ₂ Cl ₆ = 240	8.310
Be ^{'''} = 13.65 = 3 × 4.552	Be Cl ₃ = 120	4.155
Be ^{''} = 9.10 = 2 × 4.552	Be Cl ₂ = 80	2.770
Be ['] = 4.55 = 1 × 4.552	Be Cl = 40	1.385

Das Molekül des Chlorberylliums ist also im vollkommenen Gaszustand (bei 686° bis über 800° C.) = BeCl₂. Bei niederen Temperaturen findet mit diesem Chlorid ein ähnliches Phänomen statt wie Cahours, Bineau u. A. für das Ameisensäure- und Essigsäurehydrat u. s. w. gefunden. Ueber 812° konnten wir mit unserem Apparat keine Bestimmungen ausführen.

Das Dulong'sche Prinzip setzt voraus, dass das von dem Dampfe verdrängte Gas sein Volumen von t° bis δ° gerade so zusammenzieht wie die Luft. Da wir mit trockener Kohlensäure arbeiteten, welche den Ausdehnungscoefficient α₁ = 0.00371 besitzt, sollte man

eigentlich die Zahlen der dritten Reihe der Tabelle mit einem Faktor k multipliciren:

$$k = \frac{1 + 0.00371 t^0}{1 + 0.00367 t^0}.$$

Der Werth von k in dem letzten Versuch No. 9, wo $t^0 = 812^0$ C. war, würde 1.007 betragen, d. h. wir würden, wenn der Versuch in Luft, statt in Kohlensäure ausgeführt wäre, ein Gasvolumen von 11.412 ccm, statt 11.323 ccm, im Manometer gemessen haben und die Dampfdichte 2.774, anstatt 2.793, gefunden. Es ist aber höchst zweifelhaft, ob der Ausdehnungscoefficient der Kohlensäure bei hohen Temperaturen konstant $\alpha_1 = 0.00371$ bleibt, Regnault hegte zwar diese Vermuthung (Rel. des exper. I, 189), aber Amagat hat gefunden (Ann. chim. phys. [4] XXIX), dass schon wenig über 250^0 C. α_1 fast identisch mit α wird. Wegen dieser Unsicherheit und der Bedeutungslosigkeit der ganzen Correktion haben wir sie ausser Acht gelassen.

Angesichts dieser Resultate und der Thatsache, dass Avogadro's Gesetz, ohne Ausnahme als normirend für die Auffassung des Molekülbegriffes auf dem ganzen Gebiet der Chemie betrachtet wird, müssen wir die von uns früher vertretene Ansicht aufgeben, dass Beryllium ein dreiatomiges Element sei, welche wir hauptsächlich auf die Uebereinstimmung der Atomwärme des metallischen Berylliums ($\text{Be}''' = 13.65$) mit dem Gesetz von Dulong¹⁾ und auf die zahlreichen Analogien²⁾ zwischen den physikalischen Constanten (Molekularwärme und Volumen) der Verbindungen von Beryllium einerseits und der seltenen Erdmetallen Sc, Er, Y u. s. w. andererseits stützten. Indem wir die Richtigkeit des periodischen Gesetzes auch in diesem wichtigen Fall anerkennen, heben wir zugleich das eigenthümliche Verhältniss hervor, dass bei Beryllium die beiden Gesetze von Dulong und Avogadro zu vollkommen entgegengesetzten Schlussfolgerungen über das Atomgewicht und die Valenz des Elementes führen, ein Verhältniss, welches im Bereich der metallischen Elemente vereinzelt dasteht.

Stockholms Högskolas Laboratorium, 11. April 1884.

¹⁾ »On the essential properties and chemical character of Beryllium« by Nilson & Pettersson. Proceed. R. S. 1880.

²⁾ »On the molecular heat and volume of the rare earths and their sulphates« by Nilson & Pettersson, ibidem.