Die Hydrate des Berylloxyds;

von

J. M. van Bemmelen.

Bei meinen Untersuchungen¹⁾ über die Zusammensetzung der amorphen Hydrate von SiO_2 , MnO_2 und SnO_2 , sowie über die Wirkungen, die sie in Lösungen von Säuren, Alkalien und Alkalisalzen hervorbringen, stellte sich heraus, dass die Zusammensetzung derselben keinen einfachen Formeln entspricht; sie ist sowohl abhängig von der Temperatur, als auch von der Art ihrer Bereitung. Der Molecularzustand ändert sich beim Trocknen und beim Erhitzen, und damit auch der Hydratwassergehalt.

Bei ähnlichen (später zu veröffentlichenden) Untersuchungen über die gelatinösen Hydrate des Eisen-, Aluminium- und Chromoxyds ergab sich ein gleiches Resultat. Für diese Hydrate sind bis jetzt eine grosse Zahl unter einander abweichender Formeln gegeben.

Aus allen Beobachtungen drängte sich mir die Betrachtung auf, dass solche, aus ihren Lösungen colloïdal abgetrennte Hydrate noch in keinen dauernden Gleichgewichtszustand gekommen sind — dass sie sowohl beim Trocknen (ohne Temperaturerhöhung), als auch beim Erwärmen sich allmählich ändern, — dass sie also fast nie homogen sind, und dadurch scheinbar dem Gesetze der einfachen chemischen Proportionen nicht entsprechen. Jedoch scheint es, dass sie unter bestimmten Umständen in einen solchen Zustand gebracht werden können, dass sie nicht allein ganz homogen werden, sondern auch chemische Verbindungen (in unserem Falle Hydrate) repräsentieren, die innerhalb weiter aus einander liegender Temperaturgrenzen beständig und nach einer einfachen Formel zusammengesetzt

¹⁾ Dies. Journ. [2] 23, 324 u. 379; auch Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1467.

228 Bemmelen: Die Hydrate des Beryll oxyds.

sind. In dieser Hinsicht sind die oben erwähnten Hydrate noch nicht untersucht.

Im Beryll oxydhydrat glaube ich eine Substanz gefunden zu haben, die für meine Ansicht einen Beweis liefert. Es ist dieses vielleicht um so mehr von Interesse, weil ein Streit darüber entstanden ist¹⁾, ob dem Hydrate die Formel $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (der Magnesia und dem Kalk entsprechend), oder die Formel $\text{Be}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (den colloidalen Hydraten des Aluminiumoxyds und der Erden analog) zukommt.

Die Zusammensetzung des Beryll oxydhydrats ist bis jetzt noch nicht entscheidend festgestellt. Weeren²⁾ fand für das Hydrat, welches aus einer Salzlösung durch Ammoniak niedergeschlagen wurde:

bei 100°–105° getrocknet, nach 4½ Stunden	$\text{BeO} \cdot 1,07 \text{H}_2\text{O}$
„ 100°–105° „ „ 25 „	$\text{BeO} \cdot 1,01 \text{H}_2\text{O}$
Schaffgotsch ³⁾ hatte früher gefunden:	$\text{BeO} \cdot 1,33 \text{H}_2\text{O}$

Weeren's Substanz ist jedoch nicht rein gewesen; sie enthielt Kohlensäure. Auch verlor sie zwischen 105° und 150° fortwährend Wasser (und Kohlensäure?), und wurde zu $\text{BeO} \cdot \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$. Ueber Schwefelsäure getrocknet enthielt sie mehr als ein Molekül Hydratwasser (1,5 Mol. H_2O).

Es leuchtet jetzt ein, dass die damalige Annahme, dass die Zusammensetzung bei 100° die wahre Zusammensetzung der Verbindung ist, und dass das mehrere Wasser, unter 100° in trockner Luft gebunden gebliebene, hygroskopisches Wasser sein sollte, unhaltbar ist; um so mehr, da über 100° schon eine weitere Zersetzung anfängt. Es würde daraus eher folgern, dass die Zusammensetzung des Hydrats keine constante ist, sondern mit der Temperatur variirt. Später hat Atterberg⁴⁾ das Hydrat untersucht. Seine Mittheilungen geben keine Garantie, dass er eine constante Zu-

¹⁾ Nilson und Petterson, Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 381, 906; **13**, 1451, 2035. L. Meyer, das. **11**, 576; **13**, 1780. Reynolds, Chem. News **42**, 273.

²⁾ Pogg. Ann. **92**, 91.

³⁾ Das. **50**, 183.

⁴⁾ Kon. Svenska Vet. Akad. Handl. **12**, No. 5, 1 (1873).

sammensetzung erreicht hat, obgleich er der erste war, welcher den Kohlensäuregehalt bestimmte. Er presste den feuchten Niederschlag aus und unterwarf ihn einem warmen, trocknen Luftstrome.

Er erhielt in zwei Präparaten:

$\text{BeO} \cdot 3,48 \text{H}_2\text{O}$ nebst $0,07 \text{ Mol. CO}_2$

$\text{BeO} \cdot 3,38 \text{H}_2\text{O}$ „ $0,037$ „ CO_2 .

Seine Formel $3(\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ist ganz willkürlich.

Bei 100° fand er $\text{BeO} \cdot 1,04 (\text{H}_2\text{O})$ (nur eine Analyse).

Wurde das Hydrat bereitet durch Lösen des gefällten Hydrats in Kali, und Kochen nach Verdünnung mit Wasser, wobei es sich wieder abschied, so erhielten:

Weeren $1,04$ und $1,15 \text{ Mol. H}_2\text{O}$

Atterberg $1,35 \text{ Mol. H}_2\text{O}$ (noch kalihaltig: $0,4\%$).

Die Zusammensetzung des Berylloxydhydrats ist also noch ganz unsicher.

Bei einer ausführlichen Untersuchung des Hydrats, welches 1) aus einem Salze durch Ammoniak gefällt, 2) aus der Kalilösung durch Verdünnen mit Wasser und Kochen abgeschieden war, hat sich ergeben, dass auf diese Weise zwei verschiedene Hydrate erhalten werden, die ich α und β nenne.

Bereitung des gelatinösen Hydrats β . Berylloxydhydrat (von Trommsdorff) wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak fast neutralisirt; beim Erhitzen schied sich alles Eisenoxyd mit etwas Berylloxyd ab. Hierauf wurde das Filtrat in concentrirte Ammonium-Carbonat-Lösung gegossen und von einem sich nicht lösenden Theil abfiltrirt. Das Filtrat wurde in einer grossen Platinschale eingedampft, der Rückstand mit Fluorwasserstoffsäure behandelt unter Zusatz von Fluorkalium. Nachdem dann in heissem Wasser gelöst und nochmals von einem gebliebenen Rückstand durch einen Platintrichter filtrirt war, schied sich beim Abkühlen das Doppelsalz von Fluorberyllkalium aus, welches mit Schwefelsäure zersetzt wurde. Die Lösung des Sulfats wurde mit Ammoniak niedergeschlagen und in einem von der Luft abgeschlossenen Apparat unter Mithülfe eines Linnemann'-

230 Bemmelen: Die Hydrate des Beryll oxyds.

schen Hahns mit kaltem Wasser ausgewaschen. Diese Operation war sehr langwierig.

Die Substanz wurde sodann in einem Strome kohlen-säurefreier Luft getrocknet und möglichst fein zerrieben.

Dem ungeachtet wurde bei der Analyse dieses Pulvers die Zusammensetzung¹⁾: $\text{BeO} . 1,61 (\text{H}_2\text{O}) . 0,025 (\text{CO}_2)$ gefunden, so dass eine Aufnahme von Kohlensäure nicht ganz vermieden war.

Das an der Luft ausgewaschene und an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknete Hydrat enthielt nicht bedeutend viel mehr Kohlensäure. Sobald die ausgewaschene Gallerte lufttrocken geworden war, wurde sie analysirt und folgende Zusammensetzung gefunden:

Bereitung des Hydrates α (körnig). Das Hydrat β wurde in Schwefelsäure gelöst, mit Kali niedergeschlagen und durch ein Uebermaass davon gelöst; dann mit viel Wasser verdünnt und gekocht. Eine körnige Substanz setzte sich bald ab, und wurde in einem eigens dazu construirten Apparat mit kochend heissem Wasser unter Abschluss der Luftkohlendäure ausgewaschen, was viel schneller von Statten ging, als beim gelatinösen Hydrate, und schon einen anderen Molecularzustand anzeigte. Dieses Hydrat war vollständig frei von Kohlensäure.³⁾

¹⁾ Gefunden:

BeO	52,96
H ₂ O	45,05
CO ₂	1,99
	<hr/>
	100,00

²⁾ Gefunden:

BeO	33,63
H ₂ O	63,42
CO ₂	2,95
	<hr/>
	100,00

³⁾ 0,621 Grm. ergaben bei der Kohlensäurebestimmung nur 0,2 Mgrm. Gewichtszunahme im Natronkalkrohr.

Tabelle I. Gehalt an Hydratwasser des Beryll oxydhydrats α (in Molekülen).

Aufgangszustand und Zusammensetzung.	In feuchten Raum bei Zimmer- temperatur.		100°	180°	204°	212°	215°—220°	235°	250°	265°	280°
	1,2 (nach 5 T.)	1,00	1,00	1,00	0,99 nach 2 St.)	0,95 (nach 2 St.)	—	—	0,20 (nach 2 St.)	—	—
Nach 100°	1,5 ¹⁾ (6 W.)	—	—	1,00	—	—	0,54 (nach 3 St.) 0,18 (12 St.)	0,16 (nach 2 St.)	—	0,14 (nach 2 St.)	0,137 (nach 2 St.)
Nach 180°	1,5 ³⁾ (nach 5 T.) 1,5 (6 W.)	1,00	—	—	—	—	bei 220° 0,49 (nach 1/2 St.)	—	—	—	—
Nach 220° (kurze Erhitzung.)	1,5 (4 W.)	0,52	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nach 220°—280° (lange Erhitzung.)	1,2 (4 W.)	0,42 (nach 2 T.) 0,18 (4 W.)	0,18 0,18 ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	—
Nach Glühen (Ofen Henpel) 3 Stunden.	0,07 (3 W.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

St. bedeutet Stunde, T. = Tage, W. = Woche. Der Zusatz nach bedeutet, dass die Operation nach der angegebenen Zeit unterbrochen wurde. Sonst, wo dieser Zusatz fehlt, ist die Operation wiederholt, bis die Zunahme oder Abnahme des Gewichts aufhörte, oder (im Falle des Erhitzens) wenigstens nach 3—4 Stunden nur einen Bruchtheil eines Milligramms betrug.

Die Zahlen, welche in den horizontalen Reihen neben einander stehen, betreffen dieselbe Menge Substanz, die den aufeinander folgenden Operationen ausgesetzt wurde, und deren Anfangszustand und Zusammensetzung in der 1. Spalte angegeben ist.

¹⁾ In Zimmerluft wurde die Zusammensetzung: $\text{BeO} \cdot 1,05 (\text{H}_2\text{O})$.

²⁾ Nach Digeriren mit Wasser blieb die Zusammensetzung im trocknen Raum ungeändert: $\text{BeO} \cdot 0,18 (\text{H}_2\text{O})$.

Tabelle II. Gehalt an Hydratwasser des Beryll oxydhydrates β (in Molekülen).
(Kohlensurefrei berechnet.)

Anfangszustand und Zusammensetzung.	Im feucht. Raume bei Zimmer- temperat.	Im trocken. Raume bei Zimmer- temperat.	50°	75°	100°	125°	150°	180°	190°—200°	215°—217°	220°—300°
An der Luft getrocknet	2,77	$\pm 4,0$ (20 T.)	1,44 (20 T.)	—	—	—	—	—	—	—	—
Nach Verweilen im trocknen Raume	1,47	$\pm 3,5$ (40 T.)	1,47 (6 T.) 1,47 (6 T.)	1,42 (nach 2 St.) 1,39 (26 St.)	— 1,29 (11 St.)	Im trocken. Raume 1,2 (7 St.)	—	1,02 (2 $\frac{1}{2}$ St.) 0,995 (11 St.)	0,995 (2 St.) 1,00 (nach 2 St.)	— 0,56 (2 St.)	b. 240° 0,45 (nach 2 St.) b. 260° 0,42 (nach 2 St.) b. 280° 0,36 (nach 2 St.)
Nach 180° Nach 180° und Digest. m. Wass.	1,0 —	$\pm 1,8$ (32 T.) —	1,08 (3 T.) —	— —	— —	1,05 (2 St.) 1,05	—	—	—	—	—
Nach 220°	0,54	$\pm 1,8$ (20 T.)	0,68 (7 T.)	—	—	0,68 (2 St.)	—	—	—	—	—
Nach 300°	0,36	$\pm 1,6$ (8 T.)	0,48 (constant 1 $\frac{1}{2}$ Jahr)	—	—	0,48 (2 St.)	—	—	—	—	—
Nach Glühhitze Idem nach Di- gestion m. Wass.	0,00 —	$\pm 1,1$ (16 T.) —	0,04 —	—	—	0,00 —	—	—	—	—	—

¹⁾ Ein Theil dieser Substanz wurde analysirt. (Gefunden: BeO, 0,986 H₂O, 0,014 CO₂. Also kohlenstofffrei berechnet (d. h. nach Abzug der Kohlensäure als kohlensaures Beryll oxyd) ist die Zusammensetzung bei 180°: BeO, H₂O.

In den Tabellen I und II sind die Ergebnisse der Untersuchung zusammengestellt. Die Versuchssubstanz wurde:

1) in einem dunklen Raum unter einer Glocke über Wasser gestellt und täglich gewogen. (Zahlen der zweiten Spalte: im feuchten Raume bei Zimmertemperatur.)

Die Substanz war auf einer gläsernen Schale in einer dünnen Schicht ausgebreitet. Unter diesen Umständen fand kein Niederschlag von Wassertropfen auf die Schale oder auf das Pulver statt.¹⁾

2) Ueber Schwefelsäure gestellt (Zahlen der dritten Spalte: im trocknen Raume bei Zimmertemperatur).

3) Im Luftbade auf eine constante Temperatur erhitzt (Zahlen der vierten und folgenden Spalten).

Die Substanz war in einem Wägefläschchen in einer dünnen Schicht enthalten. Bei allen Versuchen, die im trocknen Raume stattfanden, wurde ein Strom trockner und kohlenstofffreier Luft durch das Fläschchen geleitet. Die Bestimmung der Temperatur geschah durch zwei Thermometer, wovon der eine im Fläschchen, der andere ausserhalb desselben, in der Nähe seines Bodens, sich befand. Diese Thermometer differirten bei den Versuchen unter 200° nur um 1—2°.

Zur Beurtheilung der Genauigkeit der Zahlen in den Tabellen erwäge man, dass die Menge der Versuchssubstanz immer so viel betrug, dass eine Differenz von 0,01 Mol. Hydratwasser einer Gewichtszunahme oder Abnahme von 3—4 Mgrm. entsprach.

I. Hydrat α .

Dieses bildet ein höchst feines Pulver. Es hat in einem trocknen Raume die Zusammensetzung: $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}^2)$, welche

¹⁾ Diese Methode ist ausführlicher beschrieben in meiner Abhandlung über die Hydrate der Zinn-, Silicium- und Mangan-Dioxyde in den „Archives Neerlandaises“ 15, 331.

²⁾	Gefunden.	Berechnet.
BeO	58,30	58,23
H ₂ O	41,70	41,77

234 Bemmelen: Die Hydrate des Beryll oxyds.

bis 200° unverändert bleibt. Dann fängt aber eine Dissociation an, die ein Maximum bei ungefähr 215° zeigt. Die Zersetzung ist sehr gering zwischen 200° und 210° , aber über 210° und unter 220° — etwa bei 215° — steigt sie, so dass in verhältnissmässig kurzer Zeit ungefähr ein halbes Molekül ausgetrieben ist. Ich habe dieses wiederholt bestätigt. Die Dissociation geht bei dieser Temperatur noch weiter, aber sehr langsam, wie aus den folgenden Bestimmungen sich ergibt:

Erhitzen bei 215° — 220° .

				Mol. H_2O verloren.
Nach 2 Stunden				0,477
Nach weiteren 2 Stunden				0,178
"	"	2	"	0,110
"	"	2	"	0,033
"	"	2	"	0,020
"	"	2	"	0,002

Zusammen 0,82 H_2O . Es blieb $\text{BeO} \cdot 0,18 \text{H}_2\text{O}$ übrig.

Die Dissociation wird also äusserst gering, wenn die Zusammensetzung $5(\text{BeO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ungefähr) erreicht ist. Auch bei 250° , 280° , 300° schreitet sie sehr langsam fort, so dass das letzte Zehntel-Molekül Hydratwasser erst bei Glühhitze, für einen kleinen Theil selbst erst bei sehr starker Glühhitze (im Hempel'schen Ofen) ausgetrieben wurde.

Aus einem mit Wasserdampf gesättigten Raum nimmt das körnige Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur eine kleine Menge Wasser auf, nur $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Mol. betragend. Dieses Wasser ist sehr schwach gebunden, denn in der Zimmerluft wird es grösstentheils wieder abgegeben.

Das Hydrat ändert sich nicht zwischen gewöhnlicher Temperatur und ungefähr 200° . Aber nachdem es eine kurze Zeit auf 215° — 220° erhitzt worden ist, und ungefähr die Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 0,5 (\text{H}_2\text{O})$ bekommen hat, ist es dauernd verändert. Obgleich es bei 15° ungefähr noch 1 Mol. Wasser im feuchten Raume aufnimmt, hält es dieses Wasser nur schwach gebunden, und verliert es wieder ganz im trocknen Raume.

Nach längerem Erhitzen des Hydrats auf 220° bis 280° , wodurch der Wassergehalt auf ungefähr 0,13 Mol. gesunken war, hat es noch eine weitere Veränderung erfahren. Es nimmt im feuchten Raume wieder langsam 1 Mol. Wasser auf, kehrt aber im trocknen Raume allmählich zum früheren Zustand zurück ($0,18 \text{ H}_2\text{O}$).

Nach der Glühhitze verhält es sich ebenso; nach stärkerer Glühhitze hat es alles Anziehungsvermögen zu Wasser verloren.¹⁾

Das seines Hydratwassers beraubte Beryll oxyd löst sich nicht mehr in kalter verdünnter Schwefelsäure, wohl aber beim Kochen.

II. Gelatinöses Hydrat β .

Dieses bildet ein feines Pulver. Es nimmt bei gewöhnlicher Temperatur im feuchten Raume eine bedeutende Menge Wasser auf.

Dieses Vermögen wird selbst beim Erhitzen auf 100° wenig verändert. Doch hat das Hydrat eben so wenig wie andere colloidal abgeschiedene Hydrate eine constante Zusammensetzung.

Dieselbe Menge Substanz wurde hinter einander Stunden lang in einem trocknen Luftstrom erst bei 50° , dann bei 75° , 125° , 150° , 180° erhitzt und von Zeit zu Zeit gewogen.

Das Erhitzen wurde so lange bei derselben Temperatur fortgesetzt, bis der Gewichtsverlust in einigen Stunden unbedeutend war, oder weniger als 1 Mgrm. betrug. Es ergab sich, dass bei 50° die Zusammensetzung stehen blieb auf ungefähr $\text{BeO} \cdot 1,39 \text{ H}_2\text{O}$; bei 175° $\text{BeO} \cdot 1,29 \text{ H}_2\text{O}$; bei 100° $\text{BeO} \cdot 1,18 \text{ H}_2\text{O}$; bei 125° $\text{BeO} \cdot 1,08 \text{ H}_2\text{O}$.²⁾

¹⁾ Dass die stark geprühte Substanz im feuchten Raume noch 0,07 Mol. H_2O aufgenommen hat, beweist wohl nur, dass ein kleiner Theil derselben noch nicht in den neuen Zustand übergegangen war.

²⁾ Bei der Berechnung dieser Zahlen ist die kleine Menge Kohlensäure, welche das Hydrat enthält ($0,025$ Mol.), als Berylliumcarbonat in Abzug gebracht. Ohne dieses wäre der Wassergehalt ein wenig niedriger, z. B. bei 100° : $\text{BeO} \cdot 1,15 \text{ H}_2\text{O} \cdot 0,025 \text{ CO}_2$. Bei 180° ist ungefähr die Hälfte der Kohlensäure ausgetrieben.

236 Bemmelen: Die Hydrate des Beryll oxyds.

Erst zwischen 150° und 180° wurde die Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ erreicht. Zur Controle wurde ein Theil des Pulvers analysirt.

Gefunden.	Gefunden. Nach Abzug des Beryllcarbonats.	Berechnet für $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.
57,70 % BeO	58,23 % BeO	58,23 % BeO .
1,50 „ CO_2		
40,80 „ H_2O		
100,00		

Die Zusammensetzung entspricht der Formel:

also nach Abzug des Berylliumcarbonats: $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Zwischen 180° und 200° bleibt die Zusammensetzung constant (es wird nur Kohlensäure ausgetrieben).

Ueber 200° , etwa bei 215° , erleidet dann das Hydrat β dieselben Veränderungen wie das körnige α , nur scheint es, dass die weitere Entwässerung noch langsamer fortschreitet. Die theilweise entwässerte Substanz nimmt in feuchter Luft bei $+15^{\circ}$ etwas mehr Wasser auf, als das dehydratirte α -Hydrat (bei gleicher Zusammensetzung). Aber selbst nach wochenlangem Verweilen im feuchten Raume ist dieses Wasser nur für einen kleinen Theil fester aufgenommen. Es wird im trocknen Raume grösstentheils wieder abgegeben. Der Hydratwassergehalt wurde:

Vom anfänglichen Gehalt $0,5 \text{H}_2\text{O}$, nach Verweilen im feuchten Raume:

Im trockn. Raum. Bei 100° .

0,68 H_2O 0,67 H_2O { auch nach wiederholtem Verweilen im feuchten Raume.

Vom anfängl. Gehalt $0,30 \text{H}_2\text{O}$, nach Verweilen im feuchten Raume:

Im trockn. Raum. Bei 100° .

0,4 H_2O 0,4 H_2O { auch nach wiederholtem Verweilen im feuchten Raume.

Die Zahlen sind jedoch wenig verschieden von denjenigen des Hydrates α unter denselben Umständen.

Es war von Interesse zu untersuchen, ob die beiden Hydrate sich in dem sogenannten Absorptionsvermögen gegenüber Salzen in wässrigen Lösungen ungleich verhielten.

Es stellte sich heraus, dass das Hydrat β ebenso wie die Hydrate von SiO_2 , MnO_2 , SnO_2 (dies. Journ. [2] 23, 324 und 379), und wie ich es seitdem auch bei den Hydraten von Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 beobachtet habe, dieses Vermögen besitzt, dass es aber dem Hydrat α fehlt.

100 Mol. Hydrat wurden längere Zeit mit 100 Ccm. einer Lösung von Kaliumsulfat¹⁾ von bestimmter Stärke geschüttelt:

	Mol.				Mol.
Hydrat β	10	K_2SO_4 in 100 Ccm.	Absorbirt wurden	0,5	K_2SO_4
„ β	25	„ „ 100 „	„ „ „	1,9	„
„ α	25	„ „ 100 „	„ „ „	Nichts.	

III. Magnesiumoxydhydrat.

Die Frage wurde nun gestellt, in wie weit das Beryll-oxydhydrat α mit dem ihm verwandten Magnesiumoxydhydrat übereinstimmt oder von diesem verschieden ist.

In Mendelejew's Tabelle ist Beryllium das erste, Magnesium das zweite Glied der zweiten Gruppe.

Die Analyse meiner über Schwefelsäure getrockneten Substanz²⁾ ergab:

	Gefunden.	Berechn. f. $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.
MgO	68,65 %	68,96 %
H ₂ O	31,35 „	31,04 „
	100,00	100,00

Berzelius, Rees, Deville fanden die Zusammensetzung 69,4, 69,5, 68,3 % MgO.

Die Resultate der Untersuchung nach dem Verhalten des Hydrates sind in Tab. III (s. S. 238) zusammengestellt. Es ergibt sich daraus:

1) Dass es innerhalb weiterer Temperaturgrenzen als das Beryll-oxydhydrat die Zusammensetzung: MgOH_2O hat; es behält diese nämlich im trocknen Raum von gewöhnlicher

¹⁾ 1 Mol. bedeutet das Moleculargewicht in Milligrammen.

²⁾ Sie wurde aus einer Magnesiumsulfatlösung durch kohlen-säure-freies Ammoniak niedergeschlagen, und, wie oben, unter Abschluss von Kohlensäure filtrirt, ausgewaschen und getrocknet über Schwefelsäure, dann schnell zerrieben und wieder über Schwefelsäure getrocknet.

238 Bemmelen: Die Hydrate des Beryll oxyds.

Temperatur an bis über 350° . Zwischen 350° und schwacher Glühhitze verliert es sein Hydratwasser.

Tabelle III. Gehalt des Magnesiumoxydhydrats an Hydratwasser (in Molekülen).

Anfangszustand und Zusammensetzung.		Im feucht. Raum bei Zimmer- temperat.	Im trockn. Raum bei Zimmer- temperat.	100°	140°	$\left. \begin{array}{l} 200^{\circ} \\ 250^{\circ} \\ 300^{\circ} \\ 360^{\circ} \end{array} \right\}$
Ueber Schwefelsäure getrocknet	1,06	2,66 (5 T.)	1,04	1,02	1,00	1,00
Nach 200°	1,00	2,60 (5 T.)	1,05	—	—	—
Nach Glühen	0,00	1,5 (5 T.)	1,05	0,97	0,96	0,96
Nach Glühen (Ofen Hempel) 3 Stunden	0,00	0,65 (4 W.)	0,46	0,46	0,46	0,46
Idem, nach wieder- holter Befeuchtung mit Wasser.	0,00	—	0,56	0,56	0,56	0,56
Nach Glühen (Ofen Hempel) 22 Stunden	0,00	0,14 (4 T.)	0,05	0,04	—	—

2) Dass es unter 350° nicht molecular geändert wird. Die über Schwefelsäure getrocknete und nicht erhitzte Substanz nimmt bei Zimmertemperatur ziemlich schnell Wasser auf, in feuchter Luft bis $\text{MgO} \cdot 2,6 \text{H}_2\text{O}$. Nachdem sie auf 200° erhitzt worden ist, hat sie dieses Vermögen nicht verloren.

3) Nach dem Glühen (Rothglühhitze) ist das Oxyd nur in soweit geändert, dass es im feuchten Raume eine kleinere Menge Hydratwasser über 1 Mol. aufnimmt ($\text{MgO} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$), aber sonst 1 Mol. Wasser so fest bindet, dass es dieses bis über 350° festhält ($\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

4) Dass bei stärkerem Glühen (einige Stunden im Hempel'schen Ofen) die analoge Erscheinung wie beim Beryll oxyd zu Tage tritt. Es hydratirt sich im feuchten Raume

nur zum Theil, selbst wenn es mit Wasser digerirt wird. Dass es theilweise verändert ist, ist daraus ersichtlich, dass es:

5) beim anhaltenden Glühen im Hempel'schen Ofen (20 Stunden) nicht mehr Hydratwasser aufnimmt. Nach Digeriren mit Wasser wird es doch im trocknen Raume in kurzer Zeit wieder zu MgO .¹⁾

Diese Resultate stimmen auch mit verschiedenen früheren Beobachtungen²⁾ überein.

Rose giebt an, dass die Magnesia, bei 300° aus Magnesia alba bereitet, sich stark mit Wasser erhitzt, aber nicht, wenn sie durch Glühen erhalten ist. Nach Ditte erhöht sich das spec. Gew. des aus Magnesiumnitrat bei 350° — 440° — Dunkelrothglühhitze — Weissglühhitze — bereiteten Oxyds von 3,19 auf 3,20, 3,25, 3,57, und die Dichte der daraus gebildeten Hydrate von 2,32—2,60 (nämlich aus den bei 350° , 440° und bei Dunkelrothgluth erhitzten Oxyden). Auch werden die hydraulischen Eigenschaften (das Gestehen und Hartwerden des Oxyds in Wasser) durch die Erhitzung geändert.

Ob die Magnesia, nachdem sie durch stärkere Erhitzung dichter geworden ist, sich in verdünnter Schwefelsäure mit weniger oder mit mehr Wärmeentwicklung löst, darüber gehen Marignac's und Ditte's Versuche aus einander.

Schlüsse.

Berylloxydhydrat ist im körnigen Zustande (α) mehr als im gelatinösen Zustande (β) dem Magnesiumoxydhydrat ähnlich. Sie unterscheiden sich dadurch, dass das erstere bei 220° nach längerer Erhitzung die Aenderungen erleidet, welche bei der Magnesia erst bei heftiger Glühhitze auftreten. Das β -Berylloxydhydrat ist den Sesquioxidhydraten wie Al_2O_3 u. s. w. ähnlicher, das α -Berylloxydhydrat den Monoxydhydraten wie MgO und CaO .

¹⁾ Ditte erwähnt schon, dass die auf Weissglühhitze erhitzte Magnesia sich nicht wieder hydratirt. (Compt. rend, **73**, 195.)

²⁾ S. die Literatur bei Gmelin-Kraut **2**, I. S. 427—429.

240 Bemmelen: Die Hydrate des Beryll oxyds.

Das Hydrat α verhält sich, so zu sagen, mehr wie eine gewöhnliche chemische Verbindung. Dieser so oft benutzte Ausdruck enthält, genau besehen, keinen streng definierten Begriff. Doch lässt sich behaupten, dass zur Charakteristik dieses Begriffs vor allem das Vorhandensein zweier Eigenschaften gehört: 1) dass die Zusammensetzung durch eine Formel nach einfachem Zahlenverhältniss ausgedrückt werden kann, und 2) dass die Substanz sich nicht im labilen Gleichgewichtszustande befindet, sondern innerhalb gewisser Grenzen der Temperatur constante Zusammensetzung zeigt.

Es ist aber selbstverständlich, dass die letztere Eigenschaft nur einen relativen Werth hat. So z. B. liegen diese Temperaturgrenzen für das Hydrat der Magnesia weiter auseinander, als für das Hydrat des Beryll oxyds. Die Grenzen, innerhalb welcher möglicher Weise die Bildung eines zweiten, im trocknen Raum beständigen Hydrats ($\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) anfängt, ist nicht bekannt; die höchste Grenze, bis zu welcher das erste Hydrat stabil ist, liegt für $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zwischen 350° und anfangender Glühhitze, für $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zwischen 200° und 215° . Ueber diese Temperaturen hinaus werden die Verbindungen zersetzt, und erleidet das Beryll oxyd dabei zu gleicher Zeit eine solche moleculare Aenderung, dass es sich nicht mehr mit Wasser verbindet. Die Magnesia dagegen braucht dafür eine sehr starke Glühhitze.

Das Hydrat β zeigt die zwei oben genannten Eigenschaften nicht, und stimmt in dieser Hinsicht überein mit den gelatinösen Hydraten des Eisen oxyds, Aluminium oxyds u. s. w.

Nun ist von Berthelot¹⁾ und Anderen bereits beobachtet, dass das Eisen oxydhydrat nach seiner Abscheidung aus einer Salzlösung mittelst eines Alkalis sich fortwährend ändert; es wird unter Freiwerden von Wärme dichter. Auch beim Eintrocknen an der Luft, sowie bei höheren Temperaturen erleidet es eine anhaltende moleculare Aenderung.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 4, 176. — Essai de Mécanique Chimique II, 187 u. 188.

Man findet in keinem Stadium eine Zusammensetzung, die einer einfachen Formel entspricht. Das Hydrat β (des Beryll oxyds) ergab ein gleiches Resultat.

Wie lässt sich das erklären?

Man kann annehmen, dass das Hydrat bei jeder Temperatur im trocknen Raume ein Gemisch verschiedener Hydrate darstellt, und dass bei Erhöhung der Temperatur allmählich mehr vom ersten Hydrat, BeOH_2O , gebildet wird. Dabei bleibt aber unerklärt, warum sich bei jeder Temperatur nicht ein bestimmtes Hydrat bildet, auch nicht wenn die Temperatur sehr lange Zeit unterhalten wird, und wenn das frei werdende Wasser fortwährend durch einen Strom trockner Luft fortgeführt wird.

Wenn z. B. bei 100° ein Hydrat $\text{BeO} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ sich langsam zu BeOH_2O umsetzt, müsste doch schliesslich durch stundenlanges Erhitzen auf 100° die ganze Substanz denselben Gleichgewichtszustand annehmen und dieser einfachen Formel entsprechen. Wo das nicht stattfindet, wie in unserem Falle, hat man früher alle möglichen intermediären Hydrate angenommen, um Bruchtheile zu eliminiren.

So könnte ich auch schreiben:

Hydrat β bei 15°	$2 \text{ BeO} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	statt	$\text{BeO} \cdot 1,47 \text{ H}_2\text{O}$.
„ „ „ 50°	$5 \text{ BeO} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$	„	$\text{BeO} \cdot 1,39 \text{ H}_2\text{O}$.
„ „ „ 100°	$5 \text{ BeO} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	„	$\text{BeO} \cdot 1,18 \text{ H}_2\text{O}$ u. s. w.
Hydrat bei 215°	2 (BeO) . H_2O (nach kurzer Erhitzung).		
	7 (BeO) . H_2O (nach längerer Erhitzung).		

Jedoch, das würde willkürlich sein. Mir scheint es, als ob die Erklärung anderswo zu suchen ist.

Mir ist wahrscheinlich, dass schon bei der Bildung des gelatinösen Hydrates (aus einer Salzlösung) keine homogene Substanz, sondern ein Gemisch von Hydraten entsteht, welche verschiedenartig constituirt und zusammengesetzt sind, und dass diese Hydrate sich bei derselben Temperatur ungleich verhalten, das will sagen, dass jedes einer eigenen Temperatur (und auch einer anderen Zeit) bedarf, um in denselben Molecularzustand und in dasselbe niedere Hydrat oder Anhydrid überzugehen. Dann muss also bei jeder Tem-

242 Bemmelen: Die Hydrate des Beryll oxyds.

peratur unterhalb der Anhydrid-Bildungstemperatur ein Gemisch von zwei oder mehreren Hydraten erhalten werden, und eine Formel mit einem Bruch die Zusammensetzung desselben ausdrücken.

Meine Beobachtungen beim Thonerdehydrat, die ich hier vorläufig mittheile¹⁾, geben eine Stütze für diese Annahme.

Die Substanzen b, c und d waren auf dieselbe Weise bereitet, aber c war aus sehr verdünnter Lösung ausgeschieden und so kurz, wie möglich mit Wasser in Berührung gelassen, d dagegen sehr lange. Aus den Zahlen ergibt sich, dass ein Gemisch verschiedener Hydrate vorliegt, die das Wasser mit ungleicher Kraft gebunden halten. Das Hydrat c z. B. ist ein Gemisch, welches beim langen Verweilen unter Wasser ganz in $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ übergeht, welches Hydrat zwischen 15° und 100° und noch darüber constante Zusammensetzung hat. Im Falle b haben sich mehr die niederen Hydrate, im Falle c mehr die höheren Hydrate ausgeschieden, oder im Falle d durch Berührung mit Wasser gebildet.

Es wird dadurch wahrscheinlich, dass die Substanz, welche ich Hydrat β des Beryll oxyds genannt habe, ein Gemisch verschiedener Hydrate ist und eine gewisse Menge $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ nebst $\text{BeO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder im Allgemeinen $\text{BeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

¹⁾ Thonerdehydrat aus Aluminiumchlorürlösung mit Ammoniak abgeschieden:

		Bei gewöhnl. Temper. im trocknen Raum.	
a.	24 Stunden mit Wasser gekocht . . .	Al_2O_3	1,6 H_2O
b.	Mit kaltem Wasser langsam ausgewaschen	"	1,9 "
c. { Aus sehr verdünnter Lösung abgeschieden }		" 2,6 "	
d.	Ein halbes Jahr unter Wasser gestanden	"	3,1 "
		Bei 100°.	
a.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,4 \text{H}_2\text{O}$	Bei höheren Temperaturen.	
b.	" 1,85 "	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,4 \text{H}_2\text{O}$	(bei 200°)
c.	" 2,2 "	" 1,4 "	(" 140°)
d.	" 3,1 "	" 1,9 "	(" 140°)
		" 1,7 "	(" 200°)
		" 2,7 "	(" 180°)

enthält. Es bliebe dann die Aufgabe übrig, ein Beryll oxydhydrat zu bereiten unter solchen Umständen, dass sich hauptsächlich oder ganz $\text{BeO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bildet, welches im trocknen Raume innerhalb gewisser niederen Temperaturgrenzen stabil ist.

Die Dehydratirung.

Bei der Dehydratirung durch Erhitzen des Beryll oxydhydrats auf Temperaturen zwischen 215° und 300° erhält man auch keine einfachen Formeln. Wie muss man sich das nun vorstellen? Muss man annehmen, dass eine Polymerisirung des Beryll oxyds stattfindet und condensirte Verbindungen entstehen $[2(\text{BeO}) \cdot \text{H}_2\text{O}, 3(\text{BeO}) \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{u. s. w.}]$, wie das in analogen Fällen durch verschiedene Chemiker, z. B. durch Henry (*Etudes de chimie moléculaire*. Bruxelles 1879) behauptet wird? Oder ist es wahrscheinlicher, dass ein Theil der Substanz durch die Hitze molecular geändert und wasserfrei geworden ist? Oder finden beide Processe neben einander statt?

Wollte man geneigt sein anzunehmen, dass bei 215° aus dem $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ die Verbindung $2(\text{BeO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht, so scheint damit im Widerspruch zu stehen, 1) dass bei fortgesetzter Erhaltung dieser Temperatur nach vielen Stunden allmählich $\text{BeO} \cdot 0,14\text{H}_2\text{O} = 7(\text{BeO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht, welche Zusammensetzung in kurzer Zeit bei 280° erhalten wird; 2) dass das Hydrat bei höheren Temperaturen wirklich anhydrisch und anhydratirbar wird, und 3) dass die Substanz nach Digeriren mit Wasser im trocknen Raume zu einer wenig höheren oder derselben Stufe von Dehydratirung, welche nach der Erhitzung erreicht war, zurückkehrt (siehe Tabelle II). Doch lässt sich behaupten, dass man diese Erscheinungen ebenso gut durch eine allmählich fortschreitende Polymerisirung des Beryll oxyds im Hydrate erklären könnte, wie durch eine allmählich fortschreitende Bildung von wasserfreiem und nicht wieder hydratirbarem Beryll oxyd. Freilich würde die zweite Annahme erheischen, dass die ganze Menge Substanz schliesslich zu BeO wird, wenn sie auf 215° erhitzt wird, doch hat man es bei diesen Erschei-

244 Bemmelen: Die Hydrate des Berylloxyds.

nungen mit Wirkungen zu thun, die einer sehr langen Zeit bedürfen, und dabei kommen unzweifelhaft Factoren mit in's Spiel, die wir noch gar nicht kennen. Die Entscheidung hierüber kann jetzt gewiss noch nicht gegeben werden.

Bei dem Hydrate der Magnesia sind die Versuche der zweiten Annahme besser entsprechend ausgefallen; denn ich erhielt:

Im trocknen Raume bei 100° stabil.		
Nach dem Glühen im Platintiegel mit einer Bunsen'schen Flamme . .	$\left\{ \begin{array}{l} \text{hydratirt} \\ \text{sic} \text{ das} \\ \text{Oxyd mit} \\ \text{Wasser zu} \end{array} \right.$	MgO . 0,96 H ₂ O
Nach Glühen 3 Stunden im Hempel'schen Ofen		MgO . 0,46 H ₂ O
Nach Glühen 20 Stunden im Hempel'schen Ofen		MgO . 0,04 H ₂ O

Es leuchtet ein, dass durch längere Wirkung der hohen Temperatur ein grösserer Theil der Substanz nicht hydratirbar geworden ist (resp. 4%, 54%, 96%), und dass man nicht annehmen kann, dass sich bei der Hydratirung Verbindungen: $n(\text{MgO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ gebildet haben.

Die Aufnahme von Wasser im feuchten Raume.

Die verschiedenen Hydrate des Berylloxyds und das der Magnesia nehmen, ebenso wie viele andere Dioxyde und Sesquioxyde, verschiedene Mengen Wasser im feuchten Raume auf. Dieses Wasser wird mit sehr ungleicher Kraft gebunden, je nach der Modification, welche durch Erhitzen oder auf andere Weise im Hydrate hervorgebracht ist.

Man vergleiche die Zahlen in der dritten Spalte auf Tabelle I und II mit einander. Merkwürdig ist es, dass das Berylloxyd, nachdem es theilweise oder ganz dehydratirt ist, wohl noch im Stande ist, ein Molekül und mehr Wasser anzuziehen, jedoch dasselbe nur schwach gebunden hält, so dass es im trocknen Raume fast Alles wieder verliert, und durch langes Erhitzen auf höhere Temperatur jedes Anziehungsvermögen zu Wasser verliert.

Man kann ohne Weiteres nicht annehmen, dass bei diesem Verweilen im feuchten Raume Verbindungen entstehen,

wie $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n \text{H}_2\text{O}^1$); ja selbst die Meinung, dass bei 15° nebst dem einen Molekül festgebundenen Hydratwassers ein oder zwei Moleküle Hydratwasser schwach gebunden und im Zustande der Dissociation sind, ist den Beobachtungen nicht ganz entsprechend.

Nach den Gesetzen der Dissociation, wie sie von Debray und später von Wiedemann für Hydrate von Salzen aufgestellt sind, muss eine bestimmte Verbindung erhalten werden, wenn Wasserdampf von aussen angeführt wird und also das Maximum der Dampfspannung für die Temperatur des Versuchs unterhalten wird, ohne dass die Substanz Wasser zu verlieren braucht. Eine theilweise dissociirte Verbindung entsteht nur, wenn dieselbe die Moleküle Wasser liefert, welche in dem freien Raume die Maximum-Dampfspannung hervorbringen, welche die Temperatur erheischt. Ich habe jedoch immer bei dem Verweilen im feuchten (d. h. im mit Wasserdampf gesättigten) Raume eine Zusammensetzung der Substanz erhalten, die keiner einfachen Formel entspricht. Wohl könnte man behaupten, dass das aus Lösungen gefällte Hydrat des Beryll oxyds sowohl, als das über Schwefelsäure getrocknete, oder auf 170° erhitzte, keine homogene Substanz ist, sondern ein Gemisch von Hydraten in verschiedenen Molecularzuständen, die nicht mit derselben Menge Wasser eine schwache Verbindung eingehen (d. h. deren jedes einen eigenen Verbindungswerth gegenüber weiteren Wassermolekülen hat, so dass z. B. das eine $1 \text{H}_2\text{O}$, das andere $2 \text{H}_2\text{O}$ aufnimmt, u. s. w.); dadurch wäre erklärt, dass die Formel Bruchtheile von Wassermolekülen angiebt. Es ist aber auch möglich, ja wahrscheinlicher, dass derartige Verbindungen den obigen Gesetzen der Dissociation nicht folgen, sondern dass die Erscheinungen dem noch unerforschten Gebiete angehören, wo die chemische Verbindung in die

¹⁾ Cross hat solches angenommen bei den Oxydhydraten des Kobalts, Eisens, Chroms, Kupfers (Journ. Chem. Soc. Decbr. 1879, S. 796, und Chem. News 44, 209). Er stellt einfacher Weise diejenige Formel auf, welche den Procentzahlen des Wassergehalts am nächsten steht. Seine Formeln können als werthlos betrachtet werden.

Cohäsion übergeht, so dass die Verbindungen nicht nach bestimmten Verhältnissen auftreten¹⁾, und sich bei jedem Temperaturwechsel ändern?

Gewiss ist es, dass unter den zahllosen Verbindungen in der Chemie bis jetzt diejenige, welche innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen stabil sind und einfachen Formeln entsprechen, nicht gehörig unterschieden sind von denjenigen, für welche man noch keine Formel aufstellen darf, weil sie ein Gemisch von verschiedenartig constituirten Körpern sind. In dieser Hinsicht sind die Hydrate, auf welche z. B. Henry seine Betrachtungen stützt (der Borsäure, Titansäure, des Bleioxyds, Kupferoxyds, Thoroxyds u. s. w.), einem genaueren Studium zu unterwerfen. Mit den Hydraten der Oxyde von Aluminium, Eisen und Chrom bin ich noch beschäftigt.

Leiden, Universitäts-Laboratorium, Juni 1882.

Das Volumgewicht des Schwefelsäuremonohydrates;

von

Arn. Schertel.

Durch ältere Beobachtungen, besonders von Margnac²⁾ und Roscoe³⁾ ist festgestellt, dass weder durch Eindampfen der concentrirten Schwefelsäure, noch durch Destillation derselben das reine Monohydrat erhalten werden kann, sondern dass als Rückstand oder Destillat stets eine schwächere Säure von nur etwa 98,5⁰/₁₀ Monohydrat gewonnen

¹⁾ Man vergleiche Berthelot, Essai de Mécanique Chimique. Paris 1879, II, S. 112 u. 177—179.

²⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 39, 184.

³⁾ Jahresbericht d. Chem. 1860, S. 64.