Über die Natur der alkalischen Berylliumlösungen.

Von

B. BLEYER und S. W. KAUFMANN.¹

Mit 1 Figur im Text.

Das Beryllium ist befähigt, sowohl positiv geladene, zweiwertige Kationen zu liefern, als auch als Bestandteil komplexer Anionen aufzutreten, die sich bei der Auflösung von Berylliumhydroxyd in starken Ätzalkalien bilden. Die Bildung dieser komplexen Anionen entspricht der Fähigkeit des Berylliumhydroxyds, als schwache Säure zu fungieren. Die Löslichkeit des Berylliumhydroxyds in Alkalilauge war schon vielfach der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, deren Ergebnisse sich jedoch in vielen Beziehungen widersprachen; von den älteren Autoren kommen in erster Linie GMELIN² und SCHAFFGOTTSCHE³ in Betracht, die hauptsächlich ein analytisch-chemisches Interesse an der Frage hatten; GMELIN gab an, daß beim Kochen einer verdünnten Lösung von Berylliumhydroxyd in Alkalilauge das Berylliumhydroxyd vollständig ausfalle, wodurch sich eine Scheidung des Berylliums von Aluminium ermöglichen lasse, während SCHAFFGOTTSCHE nur eine unvollständige Fällung beobachtet hatte. Auch über die Zusammensetzung des gefällten Berylliumhydroxyds gehen ihre Angaben weit auseinander. Lange Zeit hernach haben HABER und VAN OORDT in einer systematischen Untersuchung die Widersprüche der Angaben von GMELIN und SCHAFFGOTTSCHE aufgeklärt und ein genaues Bild von dem chemischen Charakter des Berylliumhydroxyds gegeben. Die Versuche von HABER und VAN OORDT hatten im wesentlichen folgendes Ergebnis:

Die Löslichkeit des Berylliumhydroxyds ist in hohem Grade von seiner Vorgeschichte, d. h. von seiner Darstellung und Behandlungsart abhängig. Die voluminöse, gallertartige, frisch- und kaltgefällte Form ist in Säuren und Alkalien sehr leicht löslich.

¹ Siehe auch B. BLEYER, Habilitationsschrift, München 1913.

² *Pogg. Ann.* 50 (1840), 175.

³ *Pogg. Ann.* 50 (1840), 183.

Durch Erhitzen unter Lösungen (auch Wasser, aber ganz besonders schnell in heißer, verdünnter Lauge), oder beim Trocknen, kurz unter dem Einfluß der Zeit „altert“ es, wobei seine Löslichkeit in Lauge auf den 25. bis 30. Teil der Jugendform zurückgeht. Das „Altern“ der Oxydhydrate, das schon mehrfach beobachtet wurde (Hydroxyde von Aluminium, Chrom, Eisen), ist beim Berylliumhydroxyd im Vergleich zu anderen Oxydhydraten am meisten ausgeprägt und so auffallend, daß Jugendform und Altersform sich wie verschiedene chemische Stoffe präsentieren. Bei einer eingehenden Untersuchung über die nur sehr wenig bekannte Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten mittels Leitfähigkeitsbestimmung und die Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat unterzog HANTZSCH¹ auch die alkalische Lösung von Berylliumhydrat einer näheren Betrachtung. Durch Vergleich mit Zink-, Stanno-, Blei- und Germanohydrat unter gleichen Bedingungen konnte HANTZSCH ermitteln, daß diese Hydrate nur als schwache bis äußerst schwache Säuren, und zwar auch bei Überschuß von Alkali nur als einbasische Säuren fungieren. Die relative Stärke der Zink-, Beryllium-, Germano-, Stanno- und Plumbosäure ergibt sich aus der Reihe: ZnO_2H_2 , BeO_2H_2 , PbO_2H_2 , SnO_2H_2 , GeO_2H_2 (ZnO_2H_2 die schwächste und GeO_2H_2 die stärkste Säure). Das Zinkhydroxyd konnte nach den Untersuchungen kaum als eine Säure angesprochen werden, während alkalische Lösungen von Berylliumhydrat eine Salzbildung in wässriger Lösung und damit die ausgesprochen saure Natur der Berylliumhydroxyde deutlich erkennen ließen. Die Untersuchungen von HANTZSCH wurden durch verschiedene unumgehbare Schwierigkeiten der Versuchsanordnung sehr erschwert; es war deshalb nicht möglich, die Stärke der einzelnen Säuren quantitativ, wohl aber nach den beiden angegebenen Methoden übereinstimmend qualitativ festzustellen. Das wichtigste Ergebnis für die vorliegende Untersuchung war aber die Konstatierung der Tatsache, daß Berylliumhydrat eine stärkere Säure als das Zinkhydrat ist, was auch mit der Abstufung der Elektroaffinität der beiden Elemente Beryllium und Zink übereinstimmt. Bei einer Untersuchung über die Löslichkeit von Schwermetallhydraten in Natron durch Behandeln von gefällttem, ausgewaschenen und abgepreßtem Hydroxyd mit einer zur vollständigen Auflösung unzureichenden Menge reiner Natronlauge fand RUBENBAUER,² daß die Löslichkeit

¹ *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 289.

² *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 331.

aller Schwermetallhydrate in Natronlauge sehr stark abhängig von der Konzentration der Lauge, aber nicht, wie man annehmen könnte, derselben proportional war. Während der Einfluß der Laugenkonzentration relativ gering war beim Berylliumhydrat, war er außerordentlich groß beim Zinkhydrat. Ferner löste sich Berylliumhydrat in viel größerer Menge als Zinkhydrat, war also entschieden saurer als dieses.

Die verschiedene Löslichkeit der Metallhydrate in Laugen wurde von HANTZSCH¹ auf Grund seiner eigenen und RUBENBAUERS Versuche teils auf chemische, teils auf physikalische Ursachen zurückgeführt. Rein physikalisch betrachtet, geht die geringere Reaktionsfähigkeit der Metallhydrate Hand in Hand mit zunehmender Dichte bzw. abnehmender Oberfläche; während die reaktionsfähigsten Hydrate sehr voluminös sind, schrumpfen sie beim Trocknen und verlieren ihre Alkalilöslichkeit. Die aus alkalischer Lösung spontan ausgeschiedenen Hydrate, die in Laugen nur mehr schwer löslich sind, stellen feine Pulver dar. An der Hand verschiedener Beispiele (Zinkhydrat, Ferrihydrat) begründet HANTZSCH seine „physikalische“ Anschauung und weist vor allem auf die analogen Verhältnisse bei gelbem und rotem Quecksilberoxyd hin. Neben dieser physikalischen Erklärung könnte aber auch noch nach HANTZSCH eine chemische herangezogen werden, die sich auf die Veränderung des Hydratzustandes gründet. Die primär gefällten, reaktionsfähigeren, voluminösen Hydrate könnten wasserreicher, die sekundär gebildeten (z. B. beim Trocknen oder Erhitzen), dichter Modifikationen könnten durch mehr oder minder rasch verlaufende Anhydrierung aus jenen hervorgehen.

Neueste Untersuchungen von SLADE² über Natriumaluminatlösungen ergaben, daß sich das Massenwirkungsgesetz auf die Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Laugen anwenden läßt und daß das Aluminiumhydrat eindeutig als einbasische Säure auftritt (das gleiche hat HANTZSCH auch nachgewiesen). Die rein „chemische“ Anschauung über die Löslichkeit von Zinkhydrat in Alkalien, bei Annahme verschieden löslicher „chemischer“ Modifikationen, begründete KLEIN³ in einer ausführlichen Untersuchung. Er fand, daß das Zinkhydroxyd bei Zimmertemperatur in wenigstens drei Modifikationen von verschiedener Zusammensetzung und Beständig-

¹ *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 338.

² *Zeitschr. f. Elektrochem.* **17** (1911), 261; **18** (1912), 1.

³ *Z. anorg. Chem.* **74** (1912), 157.

keit und daher auch verschiedener Löslichkeit vorkommt. Diese verschiedenen Hydroxyde bilden in starken Alkalien Zinkate und wirken dabei als zweibasische Säuren, sind also nicht kolloidal gelöst. Nach dem Massenwirkungsgesetz konnte KLEIN schließlich noch die Ionenprodukte seiner verschiedenen Zinkhydroxydmodifikationen berechnen. Die Abweichung der Ergebnisse der von ihm ausgeführten Untersuchung von denen, die HANTZSCH bei seinen Versuchen hatte, erklärt KLEIN damit, daß die HANTZSCHSchen Lösungen so verdünnt waren, daß man in ihnen nur kleine Zinkatmengen erwarten kann. SLADE¹ berechnete aus seinen eigenen Versuchen über die Löslichkeit des Aluminiumhydrats in Laugen und aus den Versuchen KLEINS über die Löslichkeit von Zinkhydroxyd in Kaulilauge die Konstanten der Säuredissoziation von Aluminium- und Zinkhydroxyd. Er zeigte, daß das Aluminiumhydrat eine Dissoziationskonstante von mindestens 10^{-10} , demnach eine ebenso starke Säure wie Borsäure ist und die nach KLEIN stabilste Form des Zinkhydrates mindestens eine solche von $0.5 \cdot 10^{-12}$ besitzt, die aber wahrscheinlich sehr viel größer ist. J. K. WOOD² konnte ebenfalls in seiner Untersuchung über amphotere Metallhydroxyde nachweisen, daß das Zinkhydrat unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen in stark alkalischer Lösung als $\text{Zn}(\text{ONa})_2$, das Bleihydrat dagegen als $\text{Pb}(\text{ONa})\text{OH}$ vorhanden ist. Er erforschte die sauren Eigenschaften der Hydroxyde durch Löslichkeitsbestimmung von frisch gefälltem Oxydhydrat in wässrigen Natriumhydroxydlösungen. WOOD untersuchte auch die saure Konstante des Berylliumhydrats; er fand zwei mögliche Löslichkeitskurven, die vielleicht zwei verschiedenen Modifikationen angehören, deren Salze auch verschiedene Hydrolyse zeigen würden; das eine Salz würde vielleicht mit dem Zinkat, das andere mit dem Plumbit übereinstimmen.

Die Löslichkeitskurve des Zinkhydrats in Natronlauge nach WOOD ist gegen die Abszisse konvex, wie die des dem Zinkhydrat gleichenden Berylliumhydrats, während die Kurve des Bleihydrats und die des diesem gleichenden Berylliumhydrats eine aufsteigende Gerade darstellt.

Gegen die Versuche WOODS und den daraus sich ergebenden Folgerungen kann eingewendet werden, daß er mit gesondert hergestellten Oxydhydraten gearbeitet hat. Er erwähnt zwar, daß diese Stoffe altern, nimmt aber an, daß er es mit Gleichgewichten zu tun

¹ *Z. anorg. Chem.* **77** (1912), 457.

² *Journ. Chem. Soc.* **97** (1910), 878.

hat, wenn er Hydroxyde von gleicher Altersstufe benutzt. Diese Voraussetzung läßt sich aber erwiesenermaßen kaum verwirklichen, da die Oxydhydrate ganz verschieden schnell altern. Ferner stützt sich die Annahme Woods, daß das Berylliumhydrat als zwei verschiedene Säuren auftreten kann, nur auf wenige Versuche (die Löslichkeitskurve, die der des Bleihydrats gleicht, ist auf drei Punkte aufgebaut).

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, daß die Frage der Löslichkeit von Berylliumhydrat in Laugen und die Natur der dabei entstehenden Lösungen noch nicht geklärt ist. Der „physikalischen“ Auffassung von HANTZSCH, HABER und VAN OORDT und RUBENBAUER steht die „chemische“ Auffassung von WOOD und indirekt von KLEIN und SLADE gegenüber. Durch die folgende Untersuchung sollte versucht werden, einen Beitrag zur Lösung der Frage zu liefern. Für die experimentelle Durchführung wurde die KLEINSche Versuchsanordnung gewählt.

Experimentelles.

Läßt man in Kalilauge Berylliumsulfatlösung eintropfen, so bildet sich um den einfallenden Tropfen ein weißer Niederschlag, der beim Umschütteln wieder verschwindet. Nach Zufluß einer bestimmten Menge von Berylliumlösung stellt sich ein Sättigungspunkt der Lauge an Berylliumhydroxyd ein, der von der Laugenkonzentration sehr abhängig ist. Aus der alkalischen Lösung, die mit dem Hydroxyd A gesättigt ist, scheidet sich ein anderes Berylliumhydroxyd B aus. Aus B entstehen beim Abfiltrieren und Trocknen neue Formen C, die noch weniger löslich sind.

Zur Bestimmung der Löslichkeit der Hydroxyde wurden folgende Lösungen benutzt:

1. Berylliumsulfatlösung, bereitet durch Auflösen von 177.23 g reinen $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 9.1 \text{ g Be}$ (1 Mol) in 1 l Wasser;
2. kohlensäurefreie Kalilauge von etwa sechsfacher Normalität, aus der durch Verdünnen mit kohlensäurefreiem Wasser verschiedene Laugenkonzentrationen hergestellt werden konnten.

Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Löslichkeit von A. In Jenaer Erlenmeyerkolben wurden je 50 ccm Kalilauge wechselnder Normalität:

$$\left(\frac{1.0}{n}, \frac{1.5}{n}, \frac{2.0}{n}, \frac{2.5}{n}, \frac{3.0}{n}, \frac{3.5}{n}, \frac{4.5}{n} \text{ und } \frac{5.0}{n} \right)$$

eingegossen und hierzu aus einer Bürette tropfenweise unter Umschütteln Berylliumsulfatlösung gegeben, bis sich der zuerst entstandene Niederschlag nicht mehr löste. Bei diesem Punkte, dem Sättigungspunkt für A, wurde die zugegebene Berylliumsulfatlösung abgelesen. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Tabelle 1 a.

Je 50 ccm Lauge.

5-n KOH	4-n KOH	3-n KOH	3-n KOH	2-n KOH	2-n KOH	1-n KOH	1-n KOH
49.45	36.9	29.55	24.4	18.2	14.6	10.75	5.6
49.50	37.2	29.50	24.25	18.45	14.9	10.90	5.4
							5.7
							5.5
49.47	37.05	29.53	24.32	18.32	14.75	10.82	5.55

In den einzelnen Reihen stehen die Mengen Berylliumlösung, die zu je 50 ccm Lauge gegeben wurden.

Die Konzentration der ursprünglichen Lösung erleidet durch das Mischen von Lauge und Berylliumlösung eine erhebliche Verminderung; für die Erörterung der erhaltenen Resultate ist aber nur die Endkonzentration maßgebend, die deshalb berechnet wurde.

In der folgenden Tabelle sind die Anfangs- und die Endkonzentrationen des Berylliums und des KOH, ausgedrückt in Molen pro Liter, enthalten.

Tabelle 1 b.

Anfangskonzentration KOH Mole pro 1 l	Endkonzentration KOH Mole pro 1 l	Konzentration Be Mole pro 1 l
5.0-n	2.90-n	(0.5138; 0.5142) 0.5140
4.5-n	2.58-n	(0.4246; 0.4266) 0.4256
3.5-n	2.20-n	(0.3715; 0.3711) 0.3713
3.0-n	2.02-n	(0.3280; 0.3266) 0.3272
2.5-n	1.83-n	(0.2669; 0.2695) 0.2688
2.0-n	1.54-n	(0.2260; 0.2296) 0.2280
1.5-n	1.23-n	(0.1770; 0.1790) 0.1780
1.0-n	0.90-n	(0.09747; 0.0991; 0.1007; 0.1023) 0.100

Die Löslichkeit von B wurde, da es aus den mit A gesättigten Lösungen ausfällt, folgendermaßen bestimmt:

Gleiche Mengen von Kalilauge wechselnder Konzentration (12.5 ccm) wurden in Jenaer Kölbchen gegossen und hierzu Berylliumsulfatlösung in abgestuften Mengen (Unterschied je $\frac{1}{10}$ ccm) bis zum Sättigungspunkt von A gegeben. Nach 3tägigem Stehenlassen unter Luftabschluß war aus einigen Lösungen Berylliumhydroxyd ausgefallen; andere blieben klar und schieden auch nach weiterem Stehenlassen kein Berylliumhydroxyd mehr aus. Auf diesem Wege konnte der Sättigungspunkt für B ziemlich genau bestimmt werden. Bei den Laugen größerer Konzentration wurden die Löslichkeitsbestimmungen erschwert bzw. unmöglich gemacht, da dann mehr oder weniger Kristalle ausfielen, wodurch das Gleichgewicht der Lösungen verändert wird. KLEIN erhielt in demselben Stadium seiner Versuche ebenfalls Kristalle, die sich als kristallisiertes Zinkhydroxyd erwiesen. Die Kristalle, die aber bei der Löslichkeitsbestimmung von Berylliumhydrat unter gleichen Bedingungen entstanden, bestanden aus Kaliumsulfat. Durch mehrfache Wiederholung der Versuche ließ sich mit Ausnahme der vier höheren Laugenkonzentrationen der Sättigungspunkt für B mit hinreichender Genauigkeit ermitteln.

Die folgenden Tabellen 2a und 2b ergeben wieder die Verhältnisse und die auf die Endlösung berechneten Endkonzentrationen der Laugen bzw. des Berylliums, berechnet auf Mole in 1 l.

Tabelle 2a.

0.5-n KOH	1-n KOH	1.5-n KOH	2.0-n KOH	2.25-n KOH	2.5-n KOH	2.75-n KOH	3-n KOH	3.5-n KOH	4-n KOH	5-n KOH
0.1	0.3	0.5	0.6	0.8	1.0	1.1	1.2	1.4 K	1.5 K	2.0 K
0.2	0.4	0.6	0.7	0.9	1.1	1.2	1.3	1.5 K	1.6 K	2.1 K
		0.7	0.8	1.0		1.3	1.4	1.6 K	1.7 K	2.2 K
		0.9						1.7 K	1.8 K	2.3 K
0.25	0.5	0.75	1.0	1.1	1.2	1.35	1.5K	1.8 K	1.9 K	2.4 K
									2.0 K	
0.3	0.5	0.8	1.1	1.2	1.3	1.4	1.6 K			
0.4	0.6	0.9	1.2	1.3	1.4	1.5	1.7 K			
0.5	0.7	1.0	1.3	1.4	1.5	1.6	1.8 K			
					1.6					

Die hervorgehobenen Werte bezeichnen die Anzahl von Kubikzentimetern Berylliumsulfatlösung, die in den dazugehörigen Laugenmengen eine eben bemerkbare Trübung verursachten. Unter den fettgedruckten Zahlen die Mengen Berylliumlösung, die eine starke Fällung herbeiführten. K bedeutet Kristalle von Kaliumsulfat.

Tabelle 2b.

Anfangskonzentration KOH Mole pro 1 l	Endkonzentration KOH Mole pro 1 l	Konzentration Be Mole pro 1 l
3.0 -n	2.69-n	0.1071
2.75-n	2.48-n	0.0975
2.5 -n	2.28-n	0.0876
2.25-n	2.07-n	0.0809
2.0 -n	1.85-n	0.0741
1.5 -n	1.41-n	0.0566
1.0 -n	0.96-n	0.0385
0.5 -n	0.49-n	0.0196

Die Löslichkeit von C wurde folgendermaßen bestimmt:

Eine größere Menge B wurde auf einem Tonteller in dünner Schicht im trockenen Raume (evakuierter Schwefelsäureexsikkator) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was ziemlich schnell (je nach Menge einige Stunden — 2 Tage) erfolgte. Von dem getrockneten Hydroxyd wurden je 0.3 g in gut verschlossenen Hartglaskölbchen mit je 15 ccm Lauge verschiedener Normalität 1 Tag lang geschüttelt. Um eine eventuelle Übersättigung zu vermeiden und möglichstes Gleichgewicht der Lösungen zu erreichen, blieben die Kölbchen mit Inhalt nach beendigtem Schütteln noch 3 Tage stehen; hierauf wurde schnell abfiltriert und in je 10 ccm des klaren Filtrates, das sich bei längerem Stehen auch nicht mehr trübte, das Beryllium als BeO [Ansäuern mit HCl und Fällen mit Ammoniak als $\text{Be}(\text{OH})_2$] bestimmt. In allen Fällen war das Gleichgewicht nach eintägigem Schütteln erreicht. Um zu erforschen, ob sich dieses höchstens einige Tage alte Hydroxyd C erheblich in seiner Löslichkeit in Laugen von wirklich altem Hydroxyd unterscheidet, wurde Mercksches reines Hydroxyd, das schon mindestens $1\frac{1}{2}$ Jahre im verschlossenen Glase im Laboratorium stand, in der gleichen Weise mit Kalilauge geschüttelt usw. Das selbst bereitete Hydroxyd soll mit C_1 und das Mercksche Hydroxyd mit C_2 bezeichnet werden. Es ergab sich folgendes:

(Siehe Tabelle 3, S. 79.)

Folgendes Kurvendiagramm gibt die Löslichkeitsversuche von A, B, C wieder. Die Berylliumkonzentrationen stellen die Ordinaten, die Laugenkonzentrationen die Abszissen dar. Die Kurve von Berylliumhydroxyd A zeigte beinahe den gleichen Verlauf wie die Säure von Zinkhydroxyd A nach den Versuchen KLEINS, da ja auch beinahe die gleichen Löslichkeitsverhältnisse gefunden wurden,

Tabelle 3a

enthält die Ergebnisse für C_1 .

Endkonzentration KOH Mole pro 1 l	g BeO pro 1 l	g Be pro 1 l	Endkonzentration Ba Mole pro 1 l
3.5-n	2.38	0.8629	0.0948
3.0-n	1.78	0.6272	0.0689
2.5-n	1.30	0.4713	0.0518
2.0-n	0.97	0.3517	0.0386
1.5-n	0.57	0.2066	0.0227
1.0-n	0.35	0.1268	0.0139

Tabelle 3 b

enthält die Ergebnisse für C_2 .

Endkonzentration KOH Mole pro 1 l	g BeO pro 1 l	g Be pro 1 l	Endkonzentration Be Mole pro 1 l
3.5-n	2.27	0.8230	0.0904
3.0-n	1.77	0.6417	0.0705
2.5-n	1.25	0.4532	0.0498
2.0-n	0.83	0.301	0.0330
1.5-n	0.48	0.174	0.0191
1.0-n	0.35	0.1268	0.0139

wie sich beim Vergleich der Zahlenreihen ergibt mit einem geringen Unterschied. Das Berylliumhydroxyd A löst sich nämlich in etwas größerer Menge in Kalilauge als Zinkhydroxyd A unter gleichen Versuchsbedingungen. Berylliumhydroxyd B löst sich erheblich weniger als Berylliumhydroxyd A und auch weniger als Zinkhydroxyd B. Die Löslichkeit von Berylliumhydrat B ist ca. 25% der von Berylliumhydrat A. Berylliumhydrat C ist wieder schwerer löslich als B und A. Interessant ist die Löslichkeitskurve von C_1 und C_2 . Der Unterschied zwischen C_1 (selbst hergestellt, höchstens einige Tage alt) und C_2 (mindestens $1\frac{1}{2}$ Jahre alt) bezüglich ihrer Löslichkeit ist so gering, daß er auf Versuchsfehler zurückzuführen ist und in der Zeichnung gar nicht zum Ausdruck kommt. Es scheint also C_1 und C_2 ein und dieselbe „Modifikation“ darzustellen. Die C-Kurve ähnelt in mancher Beziehung der Löslichkeitskurve, die Wood bei seinen Versuchen mit Berylliumhydrat erhalten hat; sie verläuft gegen die Abszisse schwach konvex und scheint sich bei weiterem Verlauf (es wurde zur Erzielung vergleichbarer Resultate nur mit Laugen ähnlicher Konzentrationen wie bei A und B gearbeitet) mit der B-Kurve zu schneiden. Man erhält dann eine dem Woodschen Kurvenbild sehr ähnliche Kombination. Es liegt die Vermutung nahe, daß Wood, der wie oben erwähnt, mit ge-

sondert hergestellten Hydraten gearbeitet hat, nicht gleich alte Modifikationen bei all seinen Versuchen in Händen gehabt hat. In den meisten Fällen hat er ein Berylliumhydrat verarbeitet, das dem C der vorliegenden Versuche entspricht; in einigen anderen Fällen

hat er wohl sein gefälltes Hydrat schneller verarbeitet und damit ein Hydrat untersucht, das, weil weniger alt, leichter löslich war und noch dem B sehr nahe kam. Die Löslichkeitskurve, die KLEIN für sein Zinkhydrat C nach seinen eigenen und anderer Autoren Versuche aufgestellt hat, zeigt ebenfalls eine gegen die Abszisse schwach konvexe Gestalt.

Die Zusammensetzung der Hydroxyde.

Die drei Hydrate des Berylliums A, B, C zeigen eine gänzlich verschiedene Löslichkeit, weshalb sie auch wahrscheinlich eine verschiedene Zusammensetzung haben. Es ist aber, wie auch schon

HANTZSCH aussprach, kaum möglich, dieselbe mit Sicherheit zu ermitteln, da es nicht gelingt, die Hydrate in dem Zustande, in dem sie gerade mit den Laugen reagieren, einwandfrei zu isolieren. Es ist anzunehmen, daß die löslichen Formen weniger stabil sind als die weniger löslichen. Die grundlegenden Untersuchungen VAN BEMMELENS, die leider viel zu wenig bekannt sind, über zahlreiche Hydrate (z. B. Ferri-, Aluminium-, Magnesiumhydrate u. v. a.), ergaben nun, daß die Hydrate, die wirkliche definierte chemische Verbindungen darstellen, relativ weniger Wasser enthalten. Die wasserhaltigeren Hydrate, die zumeist als Absorptionsverbindungen aufzufassen sind, streben dem stabilen Stadium der wasserärmeren chemischen Verbindung zu. Fällt man also Hydrate aus wässrigen Lösungen, so ist die Zusammensetzung der isolierten gefällten Körper ganz abhängig von der Behandlungsweise (Temperatur bei der Fällung und beim Trocknen, Wasserdampfdruck in der umgebenden Atmosphäre usw.). Diese Umstände ließen es beinahe aussichtslos erscheinen, die Berylliumhydrate A und B aus wässriger Lösung einwandfrei zur Analyse zu bringen, zudem nach VAN BEMMELENS Untersuchungen¹ die oben geschilderten Verhältnisse beim Be-hydrat ausgeprägt zutage treten. VAN BEMMELEN konnte deutlich zwei verschiedene Arten von Berylliumhydrat unterscheiden; die eine (β -Art) erhielt er durch Fällern einer Berylliumsalzlösung mit Ammoniak, die andere (α -Art) durch Kochen einer alkalischen Berylliumlösung. Diese β -Art zeigte sich viel unbeständiger gegen Temperatureinflüsse u. ä., war aber auch viel reaktionsfähiger und enthielt mehr Wasser als die α -Art, die innerhalb weiter auseinanderliegender Temperaturgrenzen beständig war und auf einfache chemische Formel ($\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) stimmte. Außer diesem Hydrat der Formel $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, das allem Anschein nach ein chemisches Individuum darstellt, konnte er noch ein Hydrat $2\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ beobachten, das zwar nicht so beständig wie das erste Hydrat ist, aber doch vielleicht noch chemische Individualität besitzt.

Die Zusammensetzung von C_1 und C_2 konnte ganz einwandfrei ermittelt werden. C_1 , dessen Vorgeschichte ja bekannt war, hatte die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{BeO}_2 = \text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (gefunden im Mittel mehrerer Analysen 41.15% H_2O), was ganz den Untersuchungen VAN BEMMELENS entsprach. Das Hydrat C_2 , dessen Bereitungsweise nicht bekannt war, zeigte den gleichen Wassergehalt wie C_1 . C_2 ,

¹ Journ. prakt. Chem. [2] 26 (1882), 227.

mußte ja auch mit C_1 identisch sein, da es die gleichen Löslichkeitsverhältnisse besitzt. Das Hydrat B konnte von C_1 nicht sehr abweichen, da die Löslichkeitsverhältnisse ähnlich sind. Die Zusammensetzung von B wurde dadurch ermittelt, daß eine größere Menge Lauge mit Berylliumsulfatlösung bis zum Sättigungspunkt von B versetzt und diese mit viel absolutem Alkohol gefällt wurde. Der gefällte Körper wurde bei möglichster Vermeidung der Kohlensäure der Luft schnell mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Die Bestimmung der Schwefelsäure ergab dann den Gehalt an Kaliumsulfat, die Fällung der salzsauren Lösung mit Ammoniak den Berylliumgehalt. Da kein Wasser vorhanden war, konnte aus den erhaltenen Analysendaten berechnet werden, daß das Beryllium in der Form eines Beryllates als Kaliumberyllat vorlag, indem das Verhältnis von Be:K wie 1:2.2, entsprechend der Formel H_2BeO_3 , war. Die Analyse konnte nur mit unvermeidlichen Fehlern ausgeführt werden, da der gefällte Körper (K_2SO_3 + Beryllat) außerordentlich hygroskopisch war und begierig Kohlensäure aus der Luft anzog.

Die Zusammensetzung von A wurde in gleicher Weise ermittelt. Eine Laugenlösung, die mit A im Gleichgewicht stand, wurde mit absolutem Alkohol gefällt und wie oben weiterbehandelt. Die Analyse war wieder sehr schwer durchzuführen. Es ergab sich ein Beryllat von dem Verhältnis Be:K wie 1:1.15. Es mußte deshalb angenommen werden, daß das Berylliumhydrat A als $H_2Be_2O_3$ wirkt.

So gut es möglich war, wurde also die Zusammensetzung der drei Hydrate A, B, C ermittelt. Das Ergebnis, daß B und C die Zusammensetzung $BeO \cdot H_2O = H_2BeO_2$ und A die Zusammensetzung $2BeO \cdot H_2O = H_2Be_2O_3$ besitzt, stimmt mit den Ergebnissen von BEMMELENS überein. KLEIN konnte für seine Zinkhydrate A, B, C die gleichen Verhältnisse finden ($A = H_2Zn_2O_3$, B und C = H_2ZnO_2).

Theoretische Erörterung der erhaltenen Resultate.

Wie schon oben erwähnt, gelang es SLADE, die Natur der Natriumaluminatlösungen aufzuklären. Er wies nach, daß das Aluminiumhydrat in Alkalien nicht in kolloider Form gelöst ist, sondern daß es mit diesen Aluminate bildet, in denen es als einbasische Säure fungiert. Er gelangte unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zu der Gleichung:

$$\frac{a}{b-a} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \cdot \frac{K}{K_w}$$

a bedeutet die Aluminiumkonzentration, b die Laugenkonzentration, α_1 und α_2 die Dissoziationen des Aluminats und der Lauge, K und K_w die Ionenprodukte der Aluminiumsäure und des Wassers.

KLEIN hat die gleichen Berechnungen für das Zinkhydrat durchgeführt, die als Muster für die nachfolgenden Rechnungen für Berylliumhydrat dienen.

Für die Berylliumhydrate A, B und C (da C_1 dem C_2 entsprechend ist, wurde nur C_1 als C in Betracht gezogen) ergeben sich folgende Verhältnisse.

Berylliumhydrat A.

A hat die Formel $H_2Be_2O_3$ und zerfällt, wie anzunehmen ist, in die Ionen:

Nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich für gesättigte Lösungen von $H_2Be_2O_3$, die ja auch vorliegen, die Massenwirkungsgleichung $[H']^2 \cdot [Be_2O_3''] = K_1$ (K_1 = Ionenprodukt der Berylliumsäure A).

Da die Massenwirkungsgleichung für Wasser: $[H'][OH'] = K_w$, ergibt sich durch Division der beiden Gleichungen:

$$\frac{[Be_2O_3'']}{[OH']^2} = \frac{K_1}{K_w^2}. \quad (1)$$

Bei der Bildung ein Salzes von A gilt folgende Gleichung:

d. h. jedes Mol Beryllium nimmt 3 Mole Kaliumhydroxyd weg.

Führt man die Buchstabenbezeichnung der SLADEschen Gleichung ein:

$$\frac{a \alpha_1}{(b-a) \alpha_2} = \frac{K}{K_w},$$

so erhält man für die Gleichung (1), da $[Be_2O_3''] = \frac{1}{2} a \alpha_1$ und $[OH'] = (b-3a) \alpha_2$ ist, die Buchstabengleichung

$$\frac{a \alpha_1}{(b-3a)^2 \alpha_2^2} = 2 \frac{K_1}{K_w^2}. \quad (2)$$

Die undissoziierte Berylliumsäure bleibt hierbei, wie es auch SLADE und KLEIN getan haben, ohne Berücksichtigung, da die

Löslichkeit von Berylliumhydrat in reinem Wasser äußerst gering ist und zudem in gesättigten Lösungen die Konzentration des undissoziierten Hydrates konstant bleibt.

Die Konzentration der Kalilauge ist gleich der Gesamtkaliumkonzentration, vermindert um die Beryllatkonzentration, also $b - a$, wenn die nichtdissoziierte Berylliumsäure unberücksichtigt bleibt. Daher ist $[\text{OH}'] = (b - 3a)\alpha_2$ (α_2 der Spaltungsgrad der Kalilauge). Für die Dissoziationen des Beryllats (α_1) wurde die ungefähr gleiche Dissoziation von Kaliumsulfat genommen, da gleichartige Salze annähernd die gleiche Dissoziation aufweisen.

Tabelle 4.

Berylliumhydrat A.

a Endkonzentration Be	b Endkonzentration KOH	$\frac{1}{2} \cdot \frac{a \alpha_1}{(b - 3a)^2 \alpha_1^2}$	Mittel
0.5140	2.90	0.16	0.168
0.4256	2.58	0.15	
0.3713	2.20	0.17	
0.3273	2.02	0.17	
0.2688	1.83	0.14	
0.2280	1.54	0.17	
0.1780	1.23	0.18	
0.100	0.90	0.17	

$$\frac{K_1}{K_w^2} = 0.168.$$

Daraus ergibt sich für K_1 = Ionenprodukt der Berylliumsäure A, da K_w = Ionenprodukt des Wassers bei 18° den Wert $0.66 \cdot 10^{-14}$ hat: $K_1 = 0.168 (0.66 \cdot 10^{-14})^2 = 0.73 \cdot 10^{-29}$.

Berylliumhydrat B.

B hat die Formel H_2BeO_2 und zerfällt in die Ionen:

Daraus ergibt sich die Massenwirkungsgleichung für gesättigte Lösungen von B:

$$[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{BeO}_2''] = K_2 \quad (K_2 = \text{Ionenprodukt der Berylliumsäure B})$$

oder analog wie bei A:

$$\frac{[\text{BeO}_2'']}{(\text{OH})^2} = \frac{K_2}{K_w^2}. \quad (3)$$

Ein B-Salz bildet sich nach folgender Formel:

d. h. jedes Mol Beryllium nimmt 4 Mole Kaliumhydroxyd weg.

Mit Buchstabenbezeichnung nach SLADE ergibt sich, da

$$[\text{BeO}_2''] = a \alpha_1 \text{ und } [\text{OH}'] = (b - 4a) \alpha_2 \text{ ist,}$$

für Gleichung (3)

$$\frac{a \alpha_1}{(b - 4a)^2 \alpha_2^2} = \frac{K}{K_w^2}. \quad (4)$$

Die undissoziierte Berylliumsäure bleibt wieder unberücksichtigt. Dissoziation der Base gleich der von $(b - 4a)$ (siehe oben bei A). Dissoziation des Beryllates gleich der von Kaliumsulfat.

Tabelle 5.

Berylliumhydrat B.

a Endkonzentration Be	b Endkonzentration KOH	$\frac{a \alpha_1}{(b - 4a)^2 \alpha_2^2}$	Mittel
0.1071	2.69	0.064	0.065
0.0975	2.48	0.063	
0.0876	2.28	0.061	
0.0809	2.07	0.065	
0.0741	1.85	0.068	
0.0566	1.41	0.065	
0.0385	0.96	0.065	
0.0196	0.49	0.067	

$$\frac{K_2}{K_w^2} = 0.065.$$

Daraus ergibt sich für K_2 = Ionenprodukt der Berylliumsäure B:

$$K_2 = 0.065 \cdot K_w = 0.065 (0.66 \cdot 10^{-14})^2 = 0.28 \cdot 10^{-29}.$$

Berylliumhydrat C.

C hat die Formel H_2BeO_2 und zerfällt ebenfalls wie B in die Ionen:

Die Gleichgewichtsformel für gesättigte Lösungen von C ist:

$[\text{H}']^2 [\text{BeO}_2''] = K_3$ (K_3 = Ionenprodukt der Berylliumsäure C)
oder:

$$\frac{[\text{BeO}_2'']}{[\text{OH}']^2} = \frac{K_3}{K_w^2}. \quad (5)$$

Ein C-Salz bildet sich nach folgender Formel: $2\text{KOH} + \text{H}_2\text{BeO}_2 = \text{K}_2\text{BeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; d. h. jedes Mol Beryllium verbraucht 2 Mole Kaliumhydroxyd.

Als Buchstabengleichung ergibt sich dann, da

$$[\text{BeO}_2''] = a \alpha_1 \quad \text{und} \quad [\text{OH}'] = (b - 2a) \alpha_2;$$

$$\frac{a \alpha_1}{(b - 2a)^2 \alpha_2^2} = \frac{K_3}{K_w^2}. \quad (6)$$

Die undissoziierte Berylliumsäure bleibt wieder unberücksichtigt. Dissoziation der Base gleich der von $(b - 2a)$ (siehe oben bei A). Dissoziation des Beryllats gleich der von Kaliumsulfat.

Tabelle 6.
Berylliumhydrat C (Resultate von C₁).

a Endkonzentration Be	b Endkonzentration KOH	$\frac{a \alpha_1}{(b - 2a)^2 \alpha_2^2}$	Mittel
0.0948	3.5	0.043	0.033
0.0689	3.0	0.039	
0.0518	2.5	0.030	
0.0386	2.0	0.031	
0.0227	1.5	0.026	
0.0139	1.0	0.032	

$$\frac{K_3}{K_w^2} = 0.033;$$

Ionenprodukt der Berylliumsäure C: K_2 ;

$$K_2 = 0.033 \cdot K_w^2 = 0.033 (0.66 \cdot 10^{-14})^2 = 0.144 \cdot 10^{-29}.$$

Aus den geschilderten Versuchen geht hervor, daß sich Berylliumhydrat in starken Alkalien unter Bildung von Beryllaten löst. Das Berylliumhydrat hat als Bodenkörper in den an Beryllium gesättigten Lösungen je nach den vorliegenden Bedingungen verschiedene Zusammensetzung, Beständigkeit und Löslichkeit. Das Berylliumhydrat existiert bei Zimmertemperatur in drei verschiedenen Modifikationen. Beim Vergleich mit den Ergebnissen KLEINS über Zinkhydrat ergibt sich, daß das Berylliumhydrat A, also die erste Jugendform, etwas stärker sauer ist als Zinkhydrat A, während die älteren Modifikationen des Berylliumhydrats, die viel beständiger sind als A, weniger reaktionsfähig sind und ihren sauren Charakter zum Teil einbüßen. Zinkhydrat C gleicht ungefähr dem Berylliumhydrat B, während Berylliumhydrat C nur noch halb so sauer ist

als Zinkhydrat C. Zum besseren Vergleich folgen die Konstanten der Ionenprodukte von Zinkhydrat A, B, C und von Berylliumhydrat A, B, C.

$$\begin{aligned} \text{Zn: A: } K_1 &= 0.68 \cdot 10^{-29} \\ \text{B: } K_2 &= 0.71 \cdot 10^{-29} \\ \text{C: } K_3 &= 0.27 \cdot 10^{-29} \\ \text{Be: A: } K_1 &= 0.73 \cdot 10^{-29} \\ \text{B: } K_2 &= 0.28 \cdot 10^{-29} \\ \text{C: } K_3 &= 0.144 \cdot 10^{-29} \end{aligned}$$

Schließlich kann man noch die Konstante der Säuredissoziation der drei Berylliumhydrate annähernd berechnen, wie es SLADE¹ für sein Aluminiumhydrat und zum Teil für die KLEINSchen Zinkhydrate getan hat.

Aluminium-, Zink- und auch Berylliumhydrat erscheinen nur wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser als so schwache Säuren, wie gewöhnlich angenommen wird. Es konnte aber nachgewiesen werden, daß Aluminiumhydrat als einbasische, Zink- und Berylliumhydrat als zweibasische Säuren gegen starke Alkalien auftreten können, während in sehr verdünnten Laugen ganz gut die Hydrate kolloid gelöst sein können.

Nimmt man als größtmöglichen Wert für die Löslichkeit der Berylliumhydrate in Wasser an, daß sie sich höchstens mit 1 mg in einem Liter Wasser lösen, so bekommt man eine Konzentration von ungefähr 10^{-5} Molen im Liter.

Unter der weiteren Annahme, daß die Dissoziation des Berylliumhydrats A in zwei Stufen verläuft:

ergibt sich:

$$\begin{aligned} K_1 [\text{H}_2\text{Be}_2\text{O}_3] &= [\text{Be}_2\text{O}(\text{OH})\text{O}^-] \cdot [\text{H}^+] \quad \text{und} \\ K_2 [\text{Be}_2\text{O}(\text{OH})\text{O}^-] &= [\text{Be}_2\text{O}_3''] \cdot [\text{H}^+], \end{aligned}$$

die beiden Gleichungen multipliziert und mit $[\text{Be}_2\text{O}(\text{OH})\text{O}^-]$ dividiert, ergeben:

$$\begin{aligned} \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{Be}_2\text{O}_3] \cdot [\text{Be}_2\text{O}(\text{OH})\text{O}^-]}{[\text{Be}_2\text{O}(\text{OH})\text{O}^-]} &= \frac{[\text{Be}_2\text{O}(\text{OH})\text{O}^-] \cdot [\text{Be}_2\text{O}_3''] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Be}_2\text{O}(\text{OH})\text{O}^-]} = \\ &= K_1 K_2 [\text{H}_2\text{Be}_2\text{O}_3] = [\text{Be}_2\text{O}_3''] \cdot [\text{H}^+]^2. \end{aligned}$$

¹ Z. anorg. Chem. 77, (1912), 457.

Da

$$[\text{Be}_2\text{O}_3''] \cdot [\text{H}]^2 = 0.73 \cdot 10^{-29},$$

so ist:

$$K_1 K_2 [\text{H}_2\text{Be}_2\text{O}_3] = 0.73 \cdot 10^{-29}.$$

Nimmt man an, daß das Berylliumhydrat in Wasser unmerklich dissoziiert ist, also die Konzentration $[\text{H}_2\text{Be}_2\text{O}_3] = 10^{-5}$ ist, so kann man annehmen, daß

$$K_1 K_2 = \frac{0.73 \cdot 10^{-29}}{10^{-5}} = 0.73 \cdot 10^{-24}.$$

Ist $K_1 = K_2$, dann ist $K_1 = K_2 = 1.5 \cdot 10^{-12}$.

Dieser Wert ist der möglichst kleinste Wert. Sehr wahrscheinlich ist er aber sehr viel größer, da Berylliumhydrat in Wasser viel zu wenig löslich ist, als daß seine Lösung eine Konzentration von 10^{-5} besäße; das Beryllium wird aus wässriger Lösung quantitativ als Hydrat gefällt, kann deshalb nur eine verschwindend geringe Löslichkeit in Wasser haben. Da ferner das Berylliumhydrat eine ziemlich starke Basis ist und deshalb in wässriger Lösung sicherlich auch nach $\text{Be}'' + 2\text{OH}$ ziemlich weitgehend dissoziiert ist, ist demnach der Wert 10^{-5} für den nicht dissoziierten Anteil sicher zu groß. Wenn die Gesamtdissoziation des sauren und basischen Berylliumhydrats gleich 10^{-5} ist und die Konzentration des nicht dissoziierten Anteiles im Vergleich zur basischen Spaltung klein ist, dann ist eben $[\text{H}_2\text{Be}_2\text{O}_3]$ (sauer) $< 10^{-5}$ und demnach

$$K_1 K_2 > 0.73 \cdot 10^{-29} \text{ und} \\ K_1 = K_2 > 1.5 \cdot 10^{-12}.$$

Für die Konstanten der Säuredissoziation von Berylliumhydrat B und C ergibt sich unter den gleichen Voraussetzungen wie bei A, angenommen, daß die Hydrate H_2BeO_2 folgendermaßen dissoziieren:

und

$$K_3 \text{ (für B) bzw. } K_5 \text{ (für C)} \cdot [\text{H}_2\text{BeO}_2] = [\text{Be}(\text{OH})\text{O}'] \cdot [\text{H}^+]$$

$$K_4 \text{ (für B) bzw. } K_6 \text{ (für C)} \cdot [\text{Be}(\text{OH})\text{O}'] = [\text{BeO}_2''] \cdot [\text{H}^+].$$

Beide Gleichungen multipliziert und mit $[\text{Be}(\text{OH})\text{O}']$ dividiert ergeben:

$$K_3 K_4 [\text{H}_2\text{BeO}_2] = [\text{BeO}_2''] \cdot [\text{H}^+]^2.$$

Da $[\text{BeO}_2''] \cdot [\text{H}']$ für B = $0.28 \cdot 10^{-29}$
 und für $\text{C} = 0.144 \cdot 10^{-29}$,

so ist

$$\text{K}_3\text{K}_4[\text{H}_2\text{BeO}_2] = 0.28 \cdot 10^{-29} \text{ (Hydrat B)}$$

und

$$\text{K}_5\text{K}_6[\text{H}_2\text{BeO}_2] = 0.144 \cdot 10^{-29}$$

daraus wie bei A:

$$\text{K}_3\text{K}_4 = \frac{0.28 \cdot 10^{-29}}{10^{-5}} = 0.28 \cdot 10^{-24}$$

und

$$\frac{\text{K}_5}{\text{K}_6} = \frac{0.144 \cdot 10^{-29}}{10^{-5}} = 0.144 \cdot 10^{-24},$$

und

$$\text{K}_3 = \text{K}_4 = 0.56 \cdot 10^{-12} \text{ für B}$$

$$\text{K}_5 = \text{K}_6 = 0.29 \cdot 10^{-12} \text{ für C}$$

als denkbar geringste Werte, die aber sicher sehr viel höher sind.

Für die Zinkhydrate A, B, C ergeben sich folgende Konstanten der Säuredissoziation:

$$\text{A} = 1.4 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{B} = 1.5 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{C} = 0.5 \cdot 10^{-12} \text{ (SLADE).}$$

Diese Werte für Beryllium- und Zinkhydrat, die sämtlich sehr viel größer anzunehmen sind, lassen die Annahme berechtigt erscheinen, daß die beiden Hydrate stärker sauer sind als Aluminiumhydrat (annähernd 10^{-10}) (SLADE) und Borsäure ($1.7 \cdot 10^{-9}$), die als einbasische Säuren auftreten.

Zusammenfassung.

Das Ausscheiden von Berylliumhydroxyd aus konzentrierteren alkalischen Lösungen läßt sich ohne Annahme eines kolloiden Zustandes des Berylliumhydroxyds erklären, und die Frage, die OSTWALD in seinen „Grundlinien“ S. 564 aufwirft, wo er sagt:

„Läßt man eine alkalische Lösung (von Berylliumhydroxyd) lange stehen oder erhitzt sie zum Sieden, so verliert sie fast alles Berylliumhydroxyd, welches sich ausscheidet. Hier entsteht die Frage, wodurch das chemische Gleichgewicht, das vorher bestanden

hatte, nun gestört wird, da doch kein neuer Stoff hinzugekommen ist. Die Antwort ist dahin zu geben, daß das ausgeschiedene Berylliumhydroxyd eine andere, und zwar beständigere und weniger lösliche Form des Hydroxyds darstellt als die frisch gefällte, die in Alkalien löslich ist. Es ist mit anderen Worten die frische Lösung in bezug auf die neue Form des Hydroxyds übersättigt und kann sich deshalb nicht halten, wenn diese Form zugegen ist. Da die neue Form in den frisch hergestellten Lösungen nicht vorhanden ist so kann die Ausscheidung erst beginnen, nachdem sich die ersten Spuren davon gebildet haben. Dies geschieht langsam bei Zimmertemperatur, schnell in der Wärme“ konnte auch experimentell beantwortet werden mit dem Ergebnisse, daß:

1. das Berylliumhydrat bei Zimmertemperatur in drei Modifikationen existiert

2. daß von diesen Hydraten das Hydrat A am unbeständigsten und am löslichsten ist. Aus dem Hydrat A bilden sich unter dem Einfluß der Zeit neue Modifikationen B und C, die beständiger und weniger löslich sind.

3. Die drei Hydrate wirken gegen starke Laugen als zwei-basische Säuren unter Bildung von Beryllaten.

4. Für die drei Hydrate gelten in alkalischer Lösung die Massenwirkungsgleichungen:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{a \alpha_1}{(b - 3a)^2 \alpha_2^2} = \frac{K_1}{K_w^2} \quad (A)$$

$$\frac{a \alpha_1}{(b - 4a)^2 \alpha_2^2} = \frac{K_2}{K_w^2} \quad (B)$$

$$\frac{a \alpha_1}{(b - 2a)^2 \alpha_2^2} = \frac{K_3}{K_w^2} \quad (C)$$

5. Die Ionenprodukte von A, B, C: K_1 , K_2 und K_3 sind:

$$K_1 = 0.73 \cdot 10^{-29}$$

$$K_2 = 0.28 \cdot 10^{-29}$$

$$K_3 = 0.144 \cdot 10^{-29}.$$

6. Die Konstanten der Säurespaltung der Hydrate A, B und C sind:

$$1.5 \cdot 10^{-12} \quad (A)$$

$$0.56 \cdot 10^{-12} \quad (B)$$

$$0.29 \cdot 10^{-12}. \quad (C)$$

Diese Werte stellen die kleinstmöglichen Konstanten vor, sind aber sicher sehr viel größer.

7. Berylliumhydrat in ganz jungem Zustande ist eine etwas stärkere Säure als Zinkhydrat gleicher Altersstufe (wie schon RUBENBAUER und WOOD angenommen haben) und folgt deshalb der HANTZschen Reihenfolge der relativen Stärke der amphoteren Metallhydrate. Auch die Ergebnisse der Untersuchungen von HABER und VAN OORDT konnten vollständig bestätigt werden und erklären sich zwanglos aus dem Vorstehenden.

Weitere Untersuchungen über Beryllate sind noch im Gange.

München, Laboratorium für angewandte Chemie der Kgl. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1913.