LXIX.

Beiträge zur Kenntniss der Beryllerde.

Von

J. Weeren.

(Pogg. Ann. XCII, p. 91.)

In seinen Untersuchungen über die Beryllerde, von welcher der Verf. erst einen Theil veröffentlicht, nämlich die Trennungsmethode von Thonerde, die Verbindungen mit Wasser, Kohlensäure und Schwefelsäure, und das Atomgewicht, hat er nachstehende Resultate erhalten.

Die bei seinen Versuchen verwendete Beryllerde hat sich der Verf. aus derbem Beryll dargestellt, welcher fein gepulvert mit dem 3—4fachen Gewicht kohlen-sauren Kalis in einem hessischen Tiegel der heftigsten Weissgluth ausgesetzt wurde. Die geschmolzene Masse digerirte er mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure, dampfte die Lösung zur Trockne, befeuchtete mit Salzsäure und laugte mit Wasser aus. Die Lösung, welche nur Beryllerde, Thonerde und Eisenoxyd enthielt, wurde mit Ammoniak gefällt, mit viel Salmiak versetzt und so lange gekocht, als noch Ammoniak entwich. Die mit viel Wasser verdünnte Lösung wurde dann mit Ammoniak gefällt und die ausgeschiedene Beryllerde ausgewaschen. Diese Methode ist der gewöhnlichen, vermöge deren die Beryllerde mit kohlen-saurem Ammoniak ausgezogen wird, vorzuziehen, weil sie den ganzen Betrag der Erde zu gewinnen gestattet, wie aus den weitem Mittheilungen sich ergeben wird.

Zunächst prüfte der Verf. alle bisher vorgeschlagenen Methoden zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde, unter denen nur eine einzige zuverlässig befunden wurde. Die älteste Methode des Ausziehens der Beryllerde aus dem gemischten Niederschlag mittelst kohlen-sauren Ammoniaks und Ausfällen aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung durch Ammoniak, ist durchaus verwerflich, da das kohlen-saure Ammoniak nicht unbedeutliche Mengen

(2,8—58 p. C.) an Thonerde auflöst. Da die Thonerde für sich in kohlen saurem Ammoniak völlig unlöslich ist, so beruht ihre Lösung in jenem Fall auf denselben Ursachen, welche sonst indifferente Stoffe in den Kreis chemischer Thätigkeit hineinziehen, wenn irgend ein anderer chemischer Prozess in ihrer unmittelbaren Nähe vor sich geht (wie z. B. die Löslichkeit geringer Mengen Gold und Platin in Salpetersäure bei Auflösung grosser Mengen Silbers, denen sich die ersten Metalle beigemengt finden).

Gmelin's Methode der Trennung durch Kalilauge, welche H. Rose (Handbuch der anal. Chemie. II, 60) als vorzuziehen empfiehlt, hat sich, abgesehen davon, dass sie Platinschale und viel Zeit erfordert, nicht viel besser bewährt, denn es blieben selbst nach längerem Sieden der Flüssigkeit immer noch bedeutende Mengen (bis 87 p. C.) Beryllerde gelöst.

Die von Bötttinger schon geprüfte und verworfene Trennungsmethode Berthier's durch schweflige Säure ergab durch den Verf. das Resultat, dass stets ein Antheil Beryllerde als schwefligsaures Salz bei der Thonerde bleibt und überdies noch ein Antheil derselben durch Ammoniak nicht ausgefällt wird.

Eben so wenig ist man im Stande, durch kohlen saure Baryterde in der Kälte eine genaue Trennung der Beryllerde von der Thonerde zu bewerkstelligen, indem die Menge der ausgefällten Beryllerde bis zu 87 p. C. sich steigerte, wenn auch die Temperatur 25° C. nicht überstieg.

Nur Berzélius's Methode der Trennung gab zuverlässige Resultate; es müssen aber dabei genau die vorgeschriebenen Vorsichtsmassregeln inne gehalten werden, nämlich: 1) die salzsaure Lösung der Erden muss erst *nach* dem Zusatz einer sehr concentrirten Salmiaklösung mit Ammoniak gefällt werden, 2) das Gemenge muss lange genug, bis keine Spur Ammoniak mehr entweicht, gekocht und hierbei nicht zu sehr concentrirt werden, 3) die Beryllerde muss aus der Lösung mit Schwefelammonium, nicht mit Ammoniak gefällt werden, und zwar aus der heissen filtrirten und sehr verdünnten Lösung. Directe

Versuche bewiesen, dass Thonerdehydrat in concentrirter Salmiaklösung durchaus unlöslich ist.

Endlich hat der Verf. auch gefunden, dass geglühte Beryllerde durch Schmelzen mit Kalihydrat von Thonerde zu trennen ist, insofern in Wasser nachher nur Thonerde mit in Lösung geht. Ob aber diese Trennung stichhaltig sei, wird er erst weiter untersuchen.

Was die *Verbindungen der Beryllerde mit Wasser* anlangt, so hat W. die von Schaffgotsch angenommene Verbindung Be_3H_4 nicht erhalten. Er stellte das Hydrat dar, theils indem er Chlorberyllium durch Ammoniak in der Kälte fällte und kalt wusch, theils beides in der Kochhitze ausführte, theils indem er eine Beryllerdelösung in Kalilauge stark verdünnte, durch Kochen fällte und mit heissem Wasser lange Zeit und vollständig auswusch. Alle diese Niederschläge hatten dieselben physikalischen Eigenschaften: ein weisses, bald mehr bald weniger voluminöses Hydrat, beim Trocknen sehr an Volum schwindend, und dann äusserst hygroskopisch und aus der Luft Kohlensäure anziehend. Frisch gefällt ist es ein wenig in Ammoniak löslich, aber diese Löslichkeit wird durch Chlorammonium vermindert und durch Schwefelammonium völlig aufgehoben. Viel Salmiak aber und lange Berührung des Hydrats damit bedingt wiederum Lösung desselben.

Concentrirte Kalilauge löst Beryllerdehydrat auf, lässt es aber beim Verdünnen kalihaltig wieder herausfallen; ausgewaschen löst sich letzteres wieder von neuem in concentrirter Kalilauge auf. Die Löslichkeit des Hydrats in Ammoniak vergrössert sich bei Anwesenheit von schwefligsaurem Ammoniak.

Das Beryllerdehydrat, über Schwefelsäure und gebranntem Kalk getrocknet, bedarf noch einer langen Erwärmung bei 100°C. , ehe es sein hygroskopisches Wasser verliert, zwischen 100 und 125°C. giebt es gegen $3,2 \text{ p. C.}$, zwischen 145 bis 150°C. noch $7,4 \text{ p. C.}$ und im Glühen sein ganzes Hydratwasser ab. Die Zahlen, welche der Verf. erhielt, weisen darauf hin, dass das *Beryllerdehydrat* analog dem Thonerdehydrat aus BeH_3 bestehe und wenn

Schaffgotsch ein Sauerstoffverhältniss der Erde zum Wasser wie 3 : 4 fand, so vermuthet W., dass Schaffg. mit der Eigenschaft der Erde, bei 100° hartnäckig hygroskopisches Wasser so lange zurückzuhalten nicht vertraut, seine zu analysirende Substanz nicht lange genug getrocknet hatte.

Kohlensaure Beryllerde stellte der Verf. auf viererlei Art dar: 1) eine Auflösung der Beryllerde in kohlensaurem Ammoniak wurde gekocht, und als der zu einer Analyse hinreichende Niederschlag entstanden, wurde er abfiltrirt und ausgewaschen; 2) die Flüssigkeit, aus welcher sich der eben genannte Niederschlag gebildet, wurde weiter gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich und der dabei entstandene Niederschlag wurde ausgewaschen; 3) eine Lösung von Beryllerde in kohlensaurem Ammoniak wurde unter wiederholtem Zusatz von Wasser lange Zeit nach der Vertreibung des Ammoniaks im Sieden erhalten; 4) eine beinahe neutrale Lösung von Chlorberyllium wurde mit concentrirter Lösung kohlensauren Ammoniaks gefällt ohne Ueberschuss des letztern. Die Salze aus 1—3 wurden über Schwefelsäure, aus 4 auch noch bei 100—109° C. getrocknet und die Bestandtheile direct bestimmt, da die Kohlensäure schon bei schwacher Rothgluth entweicht.

Die Zahlen der Analyse gaben folgende Zusammensetzung für:

Die Niederschläge 1—3 waren getrocknet eine lockere, leichte, krystallinische, glänzend weisse Masse, 4 dagegen voluminös wie Beryllerdehydrat, welches er wahrscheinlich auch beigemengt enthielt. Bei 100—110° C. verliert die kohlensaure Beryllerde keine Kohlensäure.

Es verliert also beim Kochen mit Wasser je nach der Länge der Zeit und der Masse des Wassers die kohlensaure Beryllerde an Säure, und daher kommt es, dass

Schaffgotsch ein Salz erhielt, welches zwischen 2 und 3 des Verf. steht. In dem Maasse, wie sie Kohlensäure verliert, nimmt sie Wasser auf.

Die *schwefelsaure Beryllerde* stellte W. so dar: die mit überschüssiger Schwefelsäure behandelte Beryllerde wurde völlig zur Trockne gedampft, aber dabei eine zu hohe Temperatur vermieden, der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen und wiederholt umkrystallisirt. Die Resultate der Untersuchung dieses Salzes waren im Wesentlichen mit denen Berzelius's und Awdejew's übereinstimmend $= \text{Be}\ddot{\text{S}}_3 + 12\text{H}$. Das Salz verliert bei 35°C . 4 Atome und bis 110° noch 7 weitere Atome Wasser, wird dann zu einem grauen Krystallmehl und bleibt eben so löslich in Wasser wie vorher. Bei $150\text{--}200^\circ \text{C}$. verliert es nichts von seiner Schwefelsäure.

Das *Atomgewicht des Berylliums* bestimmte W. aus dem mehrmals umkrystallisirten schwefelsauren Salze, indem er die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit reinem Chlorbaryum und aus dem Filtrat nach Entfernung des überschüssigen Barytsalzes die Beryllerde mittelst Schwefelammonium fällte. Die Zahlen, welche er erhielt für die Beryllerde als Be und Be , waren:

Be	Be
157,64	472,9

im Mittel aus 4 Versuchen,

und diese stimmen sehr gut mit denen Awdejew's überein, wenn man letztere nach den jetzt üblichen Atomgewichten umrechnet.

Das Atomgewicht des Berylliums wird demnach

86,5 oder 6,92, wenn die Beryllerde $= \text{Be}$,

57,68 oder 4,61, wenn die Beryllerde $= \text{Be}$

zusammengesetzt betrachtet wird.