XV. *Beiträge zur Kenntniß der Beryllerde;
vom Grafen F. Schaffgotsch.*

Die Beryllerde, obgleich eine Entdeckung des vorigen Jahrhunderts, ist doch bisher in Bezug auf ihr chemisches Verhalten weniger sorgfältig geprüft worden, als manche andere später aufgefundene Substanz, woran nicht sowohl ihre Seltenheit schuld seyn mag, als vielmehr der Umstand, daß sie theils ohne alle practische Bedeutung ist, theils auch dem theoretischen Chemiker keinen Gesichtspunkt von allgemeinem Interesse darbietet. Namentlich läßt sich von den künstlichen Beryllerdesalzen bei der auffallenden Schwierigkeit, sie krystallisirt zu erhalten, kein Gewinn für die Lehre der Isomorphie hoffen, und auch von krystallisirten Mineralien war bis zur Auffindung der Beryllerde im Chrysoberyll, Helvin und Phenakit nur ein einziges bekannt, welches diese Erde enthält, dasjenige nämlich, von dem sie ihren Namen erhalten hat. Da aber jeder chemische Stoff bei genauerer Untersuchung doch einiges wissenschaftliche Interesse in Anspruch nimmt, so sind vielleicht die im Folgenden beschriebenen Versuche ¹⁾, welche die Beryllerde zum Gegenstande haben, nicht ganz werthlos.

Das Hydrat, welches aus den Auflösungen der Beryllerde in Säuren durch Ammoniak gefällt wird, ist dem Thonerdehydrat zum Verwechseln ähnlich, und wenigstens eben so voluminös als dieses. Beim Trocknen zerfällt es zu einem staubigen Pulver von blendend weißer Farbe und verliert durch Glühen sein Wasser, ohne zu verglimmen. Der Gehalt an letzterem ist sehr beträchtlich; es verloren 0,297 Grm. Hydrat, frei von Ammoniak und bei 100° C. getrocknet, 0,146 Grm. oder 49,5 Proc. Wasser, in einem zweiten Versuche 0,311 Grm.

1) Sie wurden bereits im November vorigen Jahres angestellt. P.

Hydrat 0,151 Grm. oder 48,5 Proc. Wasser. Der erste Versuch wurde durch Verstäuben einer geringen aber sichtbaren Menge Beryllerde etwas ungenau; der zweite stimmt mit dem Verhältniß von 8 Atomen Wasser auf ein Atom Beryllerde, welches 48,3 Proc. Wasser erfordern würde. Ein Hydrat, welches 9 At. Wasser, eine allerdings wahrscheinlichere Zahl, enthielte, würde 51,3 Proc. davon haben.

Das kohlensaure Ammoniak ist bekanntlich ein sehr geeignetes Auflösungsmittel des Beryllerdehydrats, und diese Auflösung läßt beim Kochen Beryllerde fallen, indem das Ammoniaksalz entweicht. Gewöhnlich hat man, wie ich glaube, diesen Niederschlag als neutrales Carbonat betrachtet; die chemische Untersuchung gab mir ein anderes Resultat. Wohl ausgewaschen und bei 100° getrocknet zeigte der Niederschlag ganz das Ansehen des Hydrats, und ich hielt es anfangs für wahrscheinlich, daß er nichts Anderes sey, als Hydrat mit einem nicht ausziehbaren Rückhalt von kohlensaurem Ammoniak, da ich gefunden hatte, daß er mit Säuren nur schwach aufbraust und beim Glühen eine große Menge Wasser abgiebt, welches mit Lackmuspapier deutlich auf Ammoniak reagirt. Später sah ich jedoch, daß sich beim Erhitzen eine beträchtliche, durch Kalkwasser leicht nachweisbare Menge Kohlensäure entwickelt, und die quantitative Zerlegung belehrte mich, daß jene einen wesentlichen Bestandtheil der Verbindung ausmacht. Es erlitten 0,265 Grm. beim wiederholten Ausglühen in einem Glaskölbchen, dessen länger Hals mit Chlorkalciumstückchen gefüllt war, einen constanten Gewichtsverlust von 0,0505 Grm., was 17,72 Proc. Kohlensäure beträgt. In einem zweiten ähnlichen Versuche gaben 0,373 Grm. des Niederschlages 0,065 oder 17,43 Proc. Kohlensäure. Durch Glühen im Platintiegel fand ich, daß 0,207 Grm. der sogenannten kohlensauren Beryllerde einen Rückstand von 0,0985 Grm. oder 47,58 Proc. und ein andermal 0,1885

Grm. einen Rückstand von 0,0895 Grm. oder 47,48 Procent liefen. Im Mittel giebt dies eine Zusammensetzung aus 47,53 Beryllerde, 34,90 Wasser und 17,57 Kohlensäure, d. h. eine Verbindung von basisch kohlensaurer Beryllerde mit Wasser oder von neutraler kohlensaurer Beryllerde mit Beryllerdehydrat, gewissermaßen analog dem Hydrocarbonat der Talkerde. Den angegebenen Verhältnissen scheint die Formel $2\text{G}\ddot{\text{C}}^3\text{H}^6 + 3\text{GH}^6$ zu entsprechen, wenn anders der analysirte Körper kein bloßes Gemenge war. Die berechnete Zusammensetzung wäre 48,88 Beryllerde, 31,27 Wasser und 16,85 Kohlensäure. Die einfachere Formel $\text{G}^2\ddot{\text{C}}^3\text{H}^{12}$ erfordert 46,9 Beryllerde, 32,9 Wasser und 20,2 Kohlensäure. Ich muß noch hinzufügen, daß ich das im Hydrocarbonat enthaltene Ammoniak quantitativ zu bestimmen suchte; 0,3095 Grm. Hydrocarbonat, in Salzsäure gelöst, mit alkoholischer Platinchloridlösung und Aether gemischt, gaben nach mehrtägigem Stehen eine höchst geringe Quantität Platinsalziak, welche kaum $\frac{1}{4}$ Milligramm. Platin zurückliefs. Bemerkenswerth ist endlich die große Porosität des Hydrocarbonats der Beryllerde; nach einer ungefähren Bestimmung nimmt ein Gewichtstheil des lockeren Pulvers den Raum von 7 bis 8 Gewichtstheilen Wasser ein.

Ich komme nun zum Verhalten der Beryllerde gegen Alkalien, welches mir besondere Aufmerksamkeit zu verdienen scheint. Sowohl das Hydrat als das Hydrocarbonat lösen sich leicht in Kalilauge, schon in der Kälte, besonders schnell in der Kochhitze; diese Auflösung trübt sich aber bei fortgesetztem Kochen, vorausgesetzt nämlich, daß man eine nicht ganz gesättigte Kalilösung anwandte; denn in diesem Falle konnte ich auch bei sehr anhaltendem Sieden keine Ausscheidung von Beryllerde bemerken. Ein Zusatz von etwas Wasser bringt alsdann, wenn man zu kochen fortfährt, früher oder später den Niederschlag hervor, und es giebt einen Cou-

centrationsgrad, wo die Fällung der Beryllerde durch Kochen plötzlich und beinahe vollständig stattfindet. Bei sehr starker Verdünnung muß die Flüssigkeit längere Zeit kochen, bis der Niederschlag erfolgt, und dieser Umstand, daß zum Gelingen des Versuches eine nicht zu starke, nicht zu schwache Concentration der Aetzlauge erfordert wird, macht es erklärlich, daß man die ganze Erscheinung bisher überschen hat. Läßt man die Flüssigkeit, aus der sich durch Kochen die Beryllerde abgesondert hat, erkalten, und ist die Menge des Niederschlags nicht gar zu gering, so löst sich nur höchst wenig davon wieder auf; hatten sich aber nur einige Flöckchen von Beryllerde präcipitirt, so verschwinden sie beim Erkalten und kommen beim jedesmaligen Erhitzen wieder zum Vorschein. Um das Verhalten des oft erwähnten Niederschlags näher zu prüfen, stellte ich mir eine größere Quantität davon dar, indem ich einige Gramm sogenante kohlensaure Beryllerde in Chlorwasserstoffsäure löste und die Auflösung mit einem grossen Ueberschusse von Kalilauge kochte, bis die anfangs klare Flüssigkeit sich in einen dicken Brei verwandelt hatte. Filtrirt und mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, zeigte sich der Niederschlag frei von Kali und war nun nicht mehr unlöslich in kalter Aetzlauge, sondern eben so leichtlöslich als das durch Ammoniak gefällte Beryllerdehydrat. Hieraus läßt sich schliessen, daß die paradoxe Fällung der Beryllerde durch eine in der Kochhitze sich erzeugende schwerlösliche Verbindung von Beryllerde und Kali bewirkt wird, und daß diese Verbindung nur in kalihaltiger Flüssigkeit zu bestehen vermag, in reinem Wasser aber das Kali verliert und zu Beryllerde wird. Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Salmiakauflösung eine geringe Quantität Beryllerde gefällt, die nur wenige Procente von der Gesamtmenge der angewandten Erde betragen mochte.

Es leuchtet ein, daß die Berücksichtigung des Erörterten bei Mineralanalysen von Nutzen seyn kann, indem eine Base, die sich in kohlen-saurem Ammoniak und nicht in Kali auflöst, leicht für Zirconerde, Yttererde oder Thorerde zu halten ist. Beachtenswerth scheint mir die Analogie, welche die Beryllerde mit dem Chromoxyd zeigt, in sofern letzteres ebenfalls aus seiner Auflösung in Kali durch Kochhitze gefällt wird, und in sofern das sogenannte kohlen-saure Chromoxyd auch eine Verbindung von neutralem Carbonat mit Hydrat ist. Sollte hierin eine Andeutung liegen, daß die Beryllerde in der That die dem Chromoxyd entsprechende Zusammensetzung G besitzt, die ihr, nach Berzelius's Vorschlag, von den meisten Chemikern zugeschrieben wird, und auch den chemischen Formeln in diesem Aufsatze zu Grunde liegt?

Vom Beryllerdehydrat ist die geglühte, also wasserfreie Beryllerde sehr verschieden in ihrem Verhalten zu Alkalien. Sie löst sich weder in kalter noch in kochender Aetzkallilauge; eben so unlöslich fand ich sie in einer kochenden concentrirten Auflösung von kohlen-saurem Natron. Eine concentrirte Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak im verschlossenen Gefäße mit etwas geglühter Beryllerde, und zwar unter häufigem Umschütteln, 4 Monate lang zusammengelassen, nahm nur sehr wenig davon auf. Mit kohlen-saurem Natron zusammengeschmolzen, entwickelt die Beryllerde Kohlensäure, doch eine so geringe Menge, daß ihre genaue Bestimmung schwierig ist, zumal da man nur mit kleinen Quantitäten Beryllerde operiren kann. Ich habe zwei quantitative Versuche angestellt. Im ersten schmolz ich über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge 3,198 Grm. kohlen-saures Natron mit 0,2405 Grm. Beryllerde; das Gemenge zeigte nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Glühen einen constanten Gewichtsverlust von 0,021 Grm. Im zweiten Versuche wurden 3,948 Grm. kohlen-saures Natron mit

0,320 Grm. Beryllerde geschmolzen, und das Gemenge wog nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Glühen 4,2375 Grm., hatte also 0,0305 Grm. verloren. Das Sauerstoffverhältniß zwischen der Beryllerde und der durch sie verjagten Kohlensäure ist im ersten Versuche $\equiv 0,0749 : 0,0152$ oder $4,93 : 1$, im zweiten wie $0,0997 : 0,0221$ oder $4,52 : 1$. Als richtiges Verhältniß kann man wohl $4,5 : 1$ annehmen, was einer Verbindung von 3 At. Beryllerde mit 1 At. Natron entspricht. Durch Wasser zerlegt sich das Natronglycinat, indem sich der größte Theil der Beryllerde unlöslich absondert. Die im zweiten Versuch durch Schmelzung erhaltene Masse hinterließ nach völligem Auswaschen mit kochendem Wasser 0,2495 Grm. Beryllerde, also gerade um $\frac{2}{3}$ weniger als die angewandte Menge. Da nun im geschmolzenen Glycinat das Sauerstoffverhältniß wie $1 : 9$ ist, so beträgt es in dem durch Wasser aufgelösten Glycinat $1 : 2$, übereinstimmend mit einer Verbindung von 2 At. Beryllerde mit 3 At. Natron. Durch die Kohlensäure der Luft wird allmählig Beryllerde aus der aufgelösten Natronverbindung gefällt.

In Säuren ist die Beryllerde auch nach dem Glühen vollständig, obwohl nicht sehr leicht löslich. Sehr auffallend ist die große Porosität derselben, wenn sie aus dem Hydrat oder Hydrocarbonat durch Glühen erhalten wurde. 1 Gewichtstheil des lockeren aber durch Schütteln etwas zusammengedrängten Pulvers nimmt den Raum von ungefähr 6 Gewichtstheilen Wasser ein; so nach ist das scheinbare specifische Gewicht der Beryllerde etwa 16 Mal kleiner als das wirkliche, das man $\equiv 3$ gefunden hat, oder mit andern Worten: in 18 Kubikzollen Beryllerdepulver sind nicht weniger als 17 Kubikzoll Luft eingeschlossen. In dem Zustande, wie sie sich aus der Verbindung mit Natron durch Wasser abscheidet, ist die Beryllerde merklich dichter, scheint sich auch dann in Säuren vorzüglich schwer aufzulösen.