

107. **Gerhard Krüss und Hermann Morah:**  
**Untersuchungen über das Beryllium.**

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. März.)

Der langjährige Streit über die Werthigkeit des Berylliums ist durch die vortrefflichen Arbeiten von Nilson und Petterson<sup>1)</sup>, sowie durch eine Untersuchung von Humpidge<sup>2)</sup> zu Gunsten der Zweiwerthigkeit dieses Elementes, vollkommen den Anforderungen des periodischen Systems entsprechend, schon seit mehreren Jahren entschieden. Trotzdem nahmen wir die Untersuchung des Berylliums und seiner Verbindungen wieder auf, da Beryllium bis jetzt wohl als das am wenigsten studirte Glied aus der Reihe der typischen Elemente zu betrachten ist, und gerade eine möglichst genaue Kenntniss der »typischen Elemente« und ihrer Verbindungen erforderlich ist, um die Ausnahmestellung dieser Grundstoffe im System der Elemente vollkommen richtig beurtheilen zu können. Ausführlicher soll diese Untersuchung in Liebig's Annalen der Chemie mitgetheilt werden; im Folgenden sei zunächst über die bisher erhaltenen Resultate in Kürze berichtet.

I. **Aufschliessung des Berylliumminerals und Darstellung der Beryllerde.**

Die Gewinnung der Beryllerde aus den in der Natur vorkommenden beryllhaltigen Silicaten geschah bisher durch Schmelzen derselben mit kohlenurem Kali, mit Marmor, Kalk, Braunstein u. a., und Zersetzen der erhaltenen Schmelzen mit Schwefelsäure; oder das Mineralpulver wurde der Einwirkung von Flusssäure oder Fluorsalzen in der Hitze ausgesetzt. Debray<sup>3)</sup> endlich erhitzte das Gemenge des Mineralpulvers mit Kohle in einer Atmosphäre von trockenem Chlorgas zum Rothglühen. Es sind das nicht ganz einfache und schnell ausführbare Methoden, weshalb eine weniger umständliche Art des Aufschliessens angestrebt wurde.

Zu unserer Verfügung stand fast ein Kilogramm hellgrün gefärbten Leukophans von Arendal in Norwegen, welcher dem Einen von uns durch die grosse Liebenswürdigkeit des Hrn. L. F. Nilson als Geschenk übermittelt war. Dieses Leukophanmaterial wurde zerkleinert und, nach thunlichst vollständiger mechanischer Entfernung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 987 (1884).

<sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. XXXIX, 1—19.

<sup>3)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] 44, 5.

der in demselben eingesprengt gewesenen schwarzen Turmalinkrystalle, im Achatmörser zu einem feinen Pulver zerrieben. Das Pulver wurde in einer geräumigen Platinschale mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und darauf mit concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt, wobei das im Mineral enthaltene Fluor entwich. Dann wurde der Inhalt der Schale, der an Volum beträchtlich zugenommen hatte, unter beständigem Umrühren erhitzt, bis der grösste Theil der überschüssigen Schwefelsäure verjagt war. Nach nochmaliger gleicher Behandlungsweise wurde der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht, wobei die ausgeschiedene Kieselsäure und der grösste Theil des gebildeten schwefelsauren Calciums ungelöst blieb. Die noch schwefelsaure Lösung enthielt, wie eine Analyse zeigte, ausser fast allem Beryllium, welches im Mineral vorhanden gewesen war, noch etwas Kupfer <sup>1)</sup> und Zink <sup>1)</sup>, ferner Aluminium, Eisen und Calcium, und natürlich Natrium, ausserdem aber ziemlich viel Mangan <sup>2)</sup>; Magnesium wurde nicht gefunden.

Diese vom unlöslichen Rückstand abfiltrirte, wässerige Lösung von unreinem schwefelsaurem Beryllium wurde behufs Reinigung in eine Lösung von überschüssigem, kohlen-saurem Ammon eingeträufelt, in welcher der anfangs entstehende Niederschlag sich grösstentheils wieder löste. Nach dem Versetzen mit überschüssigem Ammoniak und zehntägigem Stehenlassen wurde filtrirt; das alkalische Filtrat war lichtgelb gefärbt. Dasselbe wurde durch Kochen in Platinschalen zersetzt, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und geglüht. Derselbe zeigte eine gelbliche Färbung und enthielt ausser Beryllium noch Aluminium und Eisen.

Zur weiteren Reinigung der Beryllerde wurde zunächst genau nach der von Weeren <sup>3)</sup> so sehr empfohlenen, von Joy <sup>4)</sup> und Klatzo <sup>5)</sup> bestätigten Methode verfahren: der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, mit einem grossen Ueberschuss einer reinen concentrirten Salmiaklösung versetzt, und dann erst mit Ammoniak gefällt. Hierauf wurde Flüssigkeit und Niederschlag in Platinschalen unter Ersatz des verdampfenden Wassers anhaltend gekocht, wobei heftiges Stossen unvermeidlich ist. Doch selbst nach 25 stündigem Kochen war die Ammoniakentwicklung noch nicht ganz beendet, im ungelöst gebliebenen Rückstand fand sich noch reichlich Beryllerde, während das Filtrat ausser Beryllium sowohl Aluminium wie Eisen enthielt.

<sup>1)</sup> Wohl aus dem beim Zerkleinern des Leukophans benutzten Messingmörser stammend.

<sup>2)</sup> Dasselbe rührte vielleicht aus den beigemennten Turmalinkrystallen her, obwohl dieselben scheinbar unangegriffen blieben.

<sup>3)</sup> Poggendorff's Annalen 92, 103.

<sup>4)</sup> Sill. Journ. of Science [2] 36, 84.

<sup>5)</sup> Inaug.-Diss., Dorpat 1868; Journ. für prakt. Chem. 106, 228.

Mit dem aus dieser Lösung durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag wurde nach der von Gmelin<sup>1)</sup> und Schaffgotsch<sup>2)</sup> empfohlenen, von Weeren<sup>3)</sup>, Joy<sup>4)</sup> und Hofmeister<sup>5)</sup> für ungenau gehaltenen Methode verfahren; er wurde in kalter reiner Kalilauge gelöst, filtrirt, und das Filtrat eine halbe Stunde lang in Platinschalen gekocht. Der dadurch entstandene Niederschlag erwies sich nach dem Filtriren und Auswaschen als frei von Thonerde, nicht aber von Eisenoxyd.

Diese Erfahrungen über die ausserordentliche Schwierigkeit einer vollkommenen Trennung der Beryllerde von Eisenoxyd und Thonerde waren gemacht, als die Abhandlung von A. Zimmermann<sup>6)</sup>: »Ueber die Trennung der Thonerde und der Beryllerde« erschien, in welcher Zimmermann zu den gleichen Resultaten gelangt war. Um möglichst reines Beryllxyd zu erhalten, wandten wir hierauf die von A. Zimmermann zur Darstellung reiner Berylliumpräparate als beste empfohlene Methode an.

Die noch eisenhaltige Beryllerde wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, und mit einer zur vollständigen Lösung nicht genügenden Menge von ammoniakhaltiger Ammoniumcarbonatlösung digerirt. Nach zehn Tagen wurde filtrirt und in das Filtrat nach Humphidge's<sup>7)</sup> Vorschlag ein starker Dampfstrom so lange eingeleitet, bis die Ausscheidung der Beryllerde fast beendet war. Da es nicht auf quantitative Ausbeute ankam, wurde nicht bis zur vollständigen Zersetzung ausgekocht, da stets die letzten Reste des sich bildenden Niederschlages sich als unreiner erwiesen, als die vorher ausgeschiedene Masse. Nach viermaligem Wiederholen dieses Verfahrens erwies sich die alkalische, völlig farblose Lösung der Beryllerde als frei von Eisen; der durch Auskochen erhaltene Niederschlag war glänzend schneeweiss und löste sich in concentrirter Salzsäure mit schwach grüngelber Farbe.

Es ist dies ein eigenthümliches Verhalten der nach beschriebener Methode, so oft dieselbe auch wiederholt werden mag, gewonnenen Beryllerde, das unseres Wissens von keinem Autor besonders erwähnt worden ist. Doch verdanken wir gütigen Privatmittheilungen der um die Kenntniss der Berylliumverbindungen so hochverdienten HHrn. Joy, Nilson und Petterson die Gewissheit, dass auch ihre, auf

1) Poggendorff's Annalen 50, 175.

2) Poggendorff's Annalen 50, 183.

3) Poggendorff's Annalen 92, 98.

4) Sil. Journ. of Science [2] 36, 89.

5) Journ. für prakt. Chem. 76, 1.

6) Inaug.-Diss., Berlin 1887.

7) Proc. Roy. Soc. of London 39, 1.

gleiche Art dargestellte Beryllerde, obwohl dieselbe, wie die unsere, keine Eisen- oder Aluminiumreaction zeigte, sich in Salzsäure mit gelber Farbe löste. Mit dieser, zunächst als rein angenommenen Beryllerde<sup>1)</sup> wurden die im Folgenden beschriebenen Versuche angestellt.

## II. Darstellung von metallischem Beryllium.

Die bisher gebräuchlichen Methoden zur Gewinnung des Berylliummetalls bieten grosse Schwierigkeiten, da das Metall stets durch Reduction von festem Chlorberyllium dargestellt ward, die Herstellung einigermaassen beträchtlicher Mengen von Berylliumchlorid aber grossen Aufwand an Mühe und Zeit erfordert. Deshalb wurde die Bereitung des Metalles auf bequemerem Wege erstrebt.

Zunächst wurde versucht, die Beryllerde durch metallisches Magnesium zu reduciren. Bekanntlich wissen wir durch die Arbeiten von Geuther<sup>2)</sup>, Phipson<sup>3)</sup>, Parkinson<sup>4)</sup>, dass eine ganze Reihe von Oxyden, wie die Kieselsäure<sup>5)</sup>, Borsäure, das Calciumoxyd, Aluminiumoxyd<sup>6)</sup>, Chromoxyd<sup>7)</sup> und andere Oxyde durch metallisches Magnesium unter verschieden heftigen Reactionerscheinungen reducirt werden. Auch eine Arbeit von L. Gattermann<sup>8)</sup> wies auf diese Verwendbarkeit des Magnesiums hin, ebenso die vor Kurzem erschienenen Untersuchungen von Cl. Winkler<sup>9)</sup> über die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.

Die zu reducirende Beryllerde wurde in einem Porzellantiegel innig mit überschüssigem trockenem Magnesiumpulver gemischt, das Gemenge mit einer beträchtlichen Schicht trockenem Magnesiumpulvers

---

<sup>1)</sup> Die gelbgrüne salzsaure Lösung ergab, durch Ammoniak gefällt, ein schneeweisses Oxydhydrat, das nicht den geringsten Stich ins Gelbliche zeigte.

<sup>2)</sup> Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. II, 209;  
Journ. für prakt. Chem. **95**, 424.

<sup>3)</sup> Compt. rend. **51**, 745;  
Zeitschr. für Chem. 1866, 30;  
Journ. für prakt. Chem. **96**, 447;  
Chem. Centralbl. 1866, 63.

<sup>4)</sup> Chem. Soc. Journ. [2] **5**, 125 und 309;  
Zeitschr. für Chemie 1867, 241 und 447;  
Chem. Centralbl. 1867, 879.

<sup>5)</sup> Gmelin-Kraut, II [1], 729.

<sup>6)</sup> *ibid.* II [1], 618.

<sup>7)</sup> *ibid.* II [2], 283.

<sup>8)</sup> Diese Berichte **XXII**, 186.

<sup>9)</sup> *ibid.* **XXIII**, 44 und 120.

bedeckt<sup>1)</sup>, und bis zur Entzündung erhitzt<sup>2)</sup>. Dieselbe setzte sich dann selbstständig durch die ganze Masse fort, ohne dass weiteres Erhitzen durch die Flamme erforderlich war. Nach dem Erkalten zeigte sich die Beryllerde reducirt; das gebildete Metall konnte durch vielstündiges Kochen mit Salmiaklösung von Magnesium und Magnesiumoxyd getrennt werden, doch hatte es reichlich Silicium aufgenommen; auch zeigte sich der Tiegel sehr stark angegriffen. Deshalb wurde bei weiteren zwei Versuchen in Porzellantiegeln Magnesium zunächst allein verbrannt, bis die Tiegelwände vollständig mit Magnesiumoxyd bedeckt waren. Dann erst wurde das Gemenge von Beryllerde und Magnesium in den Tiegel gebracht, mit einer Schicht Magnesium bedeckt und entzündet. Doch war auch jetzt das gebildete Berylliummetall stark mit Silicium verunreinigt, so dass wir diese Methode zur Gewinnung eines möglichst reinen Präparates aufgaben.

Nun wurde versucht, das Metall aus einem leicht darstellbaren und beständigen Berylliumsalze zu gewinnen, und zwar wurde das Fluorberylliumkalium gewählt. Dasselbe wurde bereitet durch Lösen von Beryllerde in reiner, kieselfreier Flusssäure in einer Platinschale und Versetzen der eingengten Lösung mit reiner concentrirter Fluorkaliumlösung, so lange noch ein Niederschlag entstand. Das gewonnene Doppelsalz wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und analysirt.

	Gefunden		Mittel	Berechnet für die Formel $K_2BeFl_4$
	I.	II.		
Be	5.60 pCt.	5.65 pCt.	5.625 pCt.	5.64 pCt.
K	47.52 »	47.82 »	47.67 »	47.80 »
Fl	46.88 »	46.53 »	46.705 »	46.56 »

Nachdem somit die Abwesenheit von Krystallwasser in dem Doppelsalze nachgewiesen war, wurde dasselbe in einem Stahliegel, wie ihn Nilson und Petterson<sup>3)</sup> benutzt und beschrieben haben, mittels berechneter Menge von Natrium reducirt, während der übrige

<sup>1)</sup> Durch Verbrennung dieser Magnesiumschicht sollte im Moment der Reduction des metallischen Berylliums der Sauerstoff der im Tiegel befindlichen Luft möglichst absorbirt werden, um die Oxydation des gebildeten Berylliummetalles zu vermeiden.

<sup>2)</sup> Diese vor mehr als einem Jahre von uns ausgeführten Versuche theilen wir nur in Kürze mit, da Cl. Winkler im letzterschienenen Hefte dieser Berichte ebenfalls über die Reducirbarkeit der Beryllerde durch Magnesium berichtet.

<sup>3)</sup> Wied. Ann. [N. F.] 4, 554 — 585 (1878) u. a. O.

Raum des Tiegels vollkommen mit Chlornatriumdampf gefüllt war. Beim ersten Versuche wurden 13.4 g bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes Fluorberylliumkalium mit 3.8 g reinem oxydfreiem Natrium 31 Minuten lang in einem Perrot-Muencke'schen Ofen bis zur hellen Rothglut erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Tiegels mit Wasser behandelt und das ungelöst bleibende Berylliummetall durch Dekantation vollständig ausgewaschen. Es blieb ein Präparat zurück, in dem deutlich kleine hexagonale Berylliumkrystalle erkennbar waren, das ausserdem aber aus pulverförmigem Beryllium bestand, verunreinigt durch Eisen, sowie ganz wenig Eisen- und Berylliumoxyd. Die reinen Krystalle konnten mittels Thoulet'scher Lösung, die in geeigneter Weise verdünnt war, für sich gesondert werden.

Bei einem zweiten Versuch wurden unter den gleichen Umständen 22.2 g Fluorberylliumkalium mit 6.5 g Natrium nur 26 Minuten lang bis zur Rothgluth erhitzt: das Ergebniss war, dass das gebildete Berylliummetall mit den Wänden des Tiegels noch nicht in Berührung gekommen, dass aber die Reduction des Doppelsalzes noch nicht beendet war. Demgemäss war das gewonnene Metall frei von Eisen und Eisenoxyd, enthielt aber viel Beryllerde. Dieselbe war offenbar entstanden durch Zersetzung des unangegriffenen Doppelfluorides mittels Natronlauge, welche sich wiederum durch Lösen des unverbraucht gebliebenen Natriums in Wasser gebildet hatte. Demnach dürfte es am rathsamsten sein, das Erhitzen des Reductionstieglers im Muencke'schen Ofen No. III bei diesen Versuchen nicht mehr, aber auch nicht weniger als 28 bis 29 Minuten lang fortzusetzen, das heisst bis zu mittlerer Rothglut. Die Reduction des Doppelsalzes, sowie seine Darstellung verlaufen so glatt, dass man innerhalb eines Tages aus nicht unbeträchtlichen Mengen Berylliumoxyd das metallische Beryllium gewinnen kann.

### III. Verhalten der Beryllerde als schwache Säure und gegen schwache Säuren.

Das periodische Gesetz lehrt, dass mit steigendem Atomgewicht bei Elementen derselben Gruppe die Basizität ihrer Oxyde wächst, der Säurecharakter derselben abnimmt. Diese Eigenschaft scheinen die typischen Elemente zu theilen, denn ihre Oxyde besitzen entschieden weniger basischen Charakter als die der anderen Glieder ihrer Gruppen. Von diesem Gesichtspunkte aus ist das Verhalten des Berylliums bisher nur wenig untersucht, so dass uns eine Prüfung desselben erwünscht schien.

Zunächst war anzunehmen, dass die Beryllerde mit den Alkalien »Beryllate« zu liefern im Stande sei, also Verbindungen, in denen das Berylliumoxyd als Säure auftritt. Allerdings ist ein entsprechendes

Verhalten des Magnesiums, des dem Beryllium zunächst stehenden Gliedes derselben Gruppe, dessen Oxyd in Aetzalkalien fast unlöslich ist, nicht bekannt; jedoch ist die Beryllerde leicht in fixen Alkalien löslich, und auch das Oxyd des Zinks kann den stärksten Alkalien gegenüber als Säure fungiren<sup>1)</sup>. Dass das Beryllium die gleiche Fähigkeit besitzt, zeigen folgende Versuche.

Es wurde frisch gefälltes Berylliumhydroxyd in einer kohlenstofffreien Atmosphäre so lange mit wenig concentrirter wässriger Kalilauge digerirt, bis letztere vollkommen gesättigt war. Nach dem Filtriren durch einen Silbertrichter wurde das Filtrat in Nickelschalen über Schwefelsäure und Aetzkali im Vacuum eingeengt. Nach vielen Wochen erst schied sich eine schneeweisse, seidenglänzende Masse aus, die auf einem Silbertrichter von der Mutterlauge abfiltrirt wurde. Das Salz war in Alkohol unlöslich und wurde damit ausgewaschen. Es lag ein Kaliumberyllat vor, denn die Verbindung war in Wasser löslich, in verdünnter Salzsäure sehr leicht, und enthielt Kalium und Beryllium, jedoch keine Spur von Kieselsäure, da die Substanz nie mit Glas in Berührung gekommen war. Eine quantitative Analyse des Beryllates wurde nicht ausgeführt, da dieser Körper wegen seiner ausserordentlichen Hygroskopizität nicht wägbare war und ferner nie frei von kohlenstoffsaurem Kali erhalten werden konnte; denn selbst Kohlensäure zersetzt das Beryllat mit grosser Leichtigkeit.

Ein etwas reineres Beryllat wurde erhalten, als nicht wässrige, sondern alkoholische Kalilauge, mit Berylliumhydroxyd gesättigt, im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali eingeengt ward. Um die Gegenwart von kohlenstoffsaurem Kali möglichst auszuschliessen, wurde filtrirt, sobald die Ausscheidung des seidenglänzenden Salzes begann. Die Analyse des aus dieser Mutterlauge gewonnenen Beryllates wies auf die Formel  $\text{Be}(\text{OK})_2$  hin, denn sie ergab als Verhältniss von Beryllium zu Kalium Werthe, welche zwischen 1:2.34 und 1:2.61 schwankten. Der Ueberschuss an Kalium rührt daher, dass auch so die Bildung von kohlenstoffsaurem Kali nicht ganz zu vermeiden war. Ohne Zweifel tritt das Berylliumoxyd in diesen Verbindungen als schwache Säure auf.

Demgemäss kann es auch nur eine schwache Basis sein. Ist dieses der Fall, so müssen neutrale Salze des Berylliums, zumal mit schwachen Säuren, nur schwer oder garnicht darstellbar sein; wohl aber giebt es vielleicht basische Berylliumsalze von schwachen Säuren. Deshalb wurde zunächst das Verhalten des Berylliumoxydes gegen schweflige Säure und Borsäure eingehender studirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 21, 1589.

## 1. Beryllerde und schweflige Säure.

Frisch gefälltes Berylliumhydroxyd ist in wässriger schwefliger Säure leicht löslich, doch giebt, wie Atterberg<sup>1)</sup> mittheilt, diese Lösung neben Schwefelsäure keine Krystalle. Dieser Versuch wurde wiederholt: eine gesättigte Lösung von Beryllhydroxydhydrat in wässriger schwefliger Säure wurde im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali tagelang eingetrocknet; es hinterblieb ein zähes farbloses Gummi, während das Aetzkali beträchtliche Mengen von Schwefeldioxyd aufgenommen hatte. In diesem Rückstand, der von Atterberg nicht analysirt ward, wurde das Verhältniss von Beryllerde zu Schwefeldioxyd bestimmt, und zwar in drei gesondert von einander dargestellten Producten. Es wurde gefunden  $\text{SO}_2$  zu  $\text{BeO}$ :

I.	II.	III.
= 1 zu 2.018	= 1 zu 1.986	= 1 zu 2.039.

Demnach ist der so gewonnene Rückstand ein basisches Berylliumsulfid von der Formel  $\text{Be SO}_3 \cdot \text{BeO}$ .

Versucht man, das so dargestellte Gummi in Alkohol zu lösen, so entsteht eine weisse Trübung, die bei weiterem Zusatz von Alkohol nicht verschwindet, auch nicht bei Zufügung von wenig Wasser. Einige Tropfen Schwefeldioxydlösung dagegen lassen die Trübung verschwinden. Lässt man diese alkoholische Lösung über Schwefelsäure und Aetzkali im Vacuum eintrocknen, so hinterbleibt ebenfalls ein farbloses Gummi, noch zäher als das oben erhaltene, während auch jetzt das Aetzkali schweflige Säure absorbiert hatte. Zwei getrennt von einander auf diese Weise dargestellte Rückstände ergaben bei der Analyse als Verhältniss von Schwefeldioxyd zu Beryllerde

I.	II.
3 zu 4.023	3 zu 4.040,

was einem Gehalt von 3  $\text{SO}_2$  auf 4  $\text{BeO}$  entspricht. Aus dieser alkoholischen Lösung wurde demnach ein ebenfalls basisches Berylliumsulfid erhalten, welches die Formel  $3 \text{Be SO}_3 \cdot \text{BeO}$  besitzt.

Da das aus alkoholischer Lösung dargestellte Sulfid einen weit höheren Gehalt an schwefliger Säure besitzt, als das aus wässriger Lösung erhaltene, so wurde versucht, bei ganzlichem Ausschluss von Wasser ein neutrales Sulfid zu gewinnen. Demgemäss wurde in absoluten Alkohol bis zur Sättigung ein Strom von trockenem Schwefeldioxyd eingeleitet und darin frisch gefälltes, reines, fünf bis sechs Mal mit Alkohol ausgewaschenes Berylliumhydroxyd aufgelöst. Die erhaltene farblose und klare Lösung lieferte über Schwefelsäure, Aetzkali und Natronkalk im Vacuum einen weissen krystallinischen



Rückstand, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kleinen hexagonalen Täfelchen bestand. Die Analyse dieses Rückstandes bot Schwierigkeiten dar, da derselbe weder in Wasser noch in Alkohol unzersetzt löslich ist, sondern in beiden Fällen Schwefeldioxyd verliert. Die wässrige Lösung ergab bei der Analyse einen Gehalt von 1 SO<sub>2</sub> auf 1.98 BeO; also hatte sich bei der Lösung der Berylliumsulfitkrystalle wiederum das erste basische Salz gebildet. In Folge dessen wurde zur Analyse ein anderer Weg eingeschlagen: das Sulfid wurde bei Zimmertemperatur im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, hierauf eingewogene Mengen desselben im Platintiegel verglüht und die hinterbleibende Beryllerde bis zur Gewichtsconstanz im Ammoniakstrom erhitzt. Dass der Gewichtsverlust des Sulfids beim Glühen direct dem Gehalte des Salzes an Schwefeldioxyd entspricht, zeigte eine Verbrennung der Substanz mit Bleichromat, welche kein Wasser lieferte. In 100 Theilen des krystallisirten Berylliumsulfites wurden

	Gefunden		Berechnet für Be SO <sub>3</sub>
	I.	II.	
BeO	28.0	28.12	28.15 pCt.
SO <sub>2</sub>	72.0	71.88	71.85 »

Ein krystallisirtes neutrales Berylliumsulfid konnte also in der That nur unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaassregeln erhalten werden, und es zeigte sich der so sehr schwach basische Charakter der Beryllerde auch darin, dass sie mit einer schwachen Säure, wie mit schwefliger Säure, stets nur basische Salze bildet, sobald durch Gegenwart auch nur geringer Mengen von Wasser die Gelegenheit zur Bildung basischer Salze gegeben ist.

## 2. Beryllerde und Borsäure.

Ueber Beryllumborate liegt bis jetzt noch keine Untersuchung vor. Es zeigte sich zunächst, dass frisch gefällte Beryllerde in der Kälte wie in der Wärme mit Borsäurelösung nicht reagirt, ebenso mit schmelzender Borsäure. Auch die Fällung von neutraler Berylliumsulfatlösung durch borsaures Baryum lieferte kein Beryllumborat, sondern Beryllhydroxyd, weil das Baryumborat nicht frei von Baryumhydroxyd erhalten werden konnte. Versetzt man dagegen eine salzsaure Lösung von Beryllerde mit Boraxlösung, so entsteht eine weisse, äusserst voluminöse Fällung. Der so entstandene Niederschlag ist dem gefällten Berylliumhydroxyd äusserlich sehr ähnlich, wurde auch anfangs für solches gehalten, zeigte jedoch nach dem völligen Auswaschen spectroscopisch noch die grünen Borlinien, nicht aber die gelbe Natriumlinie. Demnach war die im Niederschlag enthaltene Borsäure als Beryllumborat vorhanden, und nicht etwa als ungewaschen zurückgebliebener Borax. Dasselbe Borat wurde durch

Neutralisiren von saurer Chlorberylliumlösung durch Natriumcarbonat bei Gegenwart von viel freier Borsäure erhalten. Eine Reihe von Berylliumboraten wurde nach obigen Methoden gesondert dargestellt, und es ergaben die Analysen dieser Präparate, welche auf verschiedenen Wegen ausgeführt wurden, folgende Werthe:

	Gefunden		Ber. f. d. Formel $5 \text{BeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$		pCt.
	für BeO	für $\text{B}_2\text{O}_3$	BeO	$\text{B}_2\text{O}_3$	
I.	64.72	35.28	—	—	
II.	64.56	35.44	—	—	>
III.	64.60	35.40	—	—	>
IV.	64.94	35.06	—	—	>
V.	63.21	36.79	—	—	>
VI.	63.88	36.12	—	—	>
VII.	64.20	35.80	—	—	>
Mittel:	64.30	35.70	64.286	35.714	pCt.

Die Borsäurebestimmung in den ersten zwei Analysen wurde nach einer Modification der H. Rose'schen<sup>1)</sup> Methode ausgeführt, in III bis V wurde das Bor als Borfluorkalium bestimmt. In VI und VII wurde der bei  $110^0$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Niederschlag direct verglüht und zuletzt mindestens sechs Stunden in einer Ammoniakatmosphäre erhitzt, bis der Rückstand aus reiner Beryllerde bestand, wie die spectroscopische Untersuchung desselben erwies. Die Uebereinstimmung von Analyse VI und VII mit I bis V zeigt, dass beim Glühen nur Borsäure entwich und im getrockneten Salze kein Wasser vorhanden war. Es liegt also ein basisches Berylliumborat vor von der Formel  $5 \text{BeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ . Die Bildung desselben zeigt, ebenso wie die der basischen Sulfite, eine wie schwache Basis das Beryllxyd ist.

Wie oben erwähnt, liess sich in der zu den beschriebenen Versuchen verwendeten schneeweissen Beryllerde keine Spur von Aluminium oder Eisen nachweisen, doch löste sich dieselbe in concentrirter Salzsäure mit gelblich grüner Farbe, gleich der von Joy, Nilson und Petterson dargestellten. Es war uns von vornherein auffallend, dass eine saure Lösung von Chlorberyllium überhaupt gefärbt sein soll. Denn die Oxyde aller Nachbarn des Berylliums im periodischen System geben mit Salzsäure farblose Lösungen. Deshalb wurde versucht, eine Beryllerde zu gewinnen, welche, auch in grösserer Menge in concentrirter Salzsäure gelöst, ebenfalls eine vollständig ungefärbte saure Chloridlösung liefert.

Dies zu erreichen, ist uns durch Anwendung einer neuen Reinigungsmethode für Beryllerde gelungen. Nach der bisher üblichen,

<sup>1)</sup> Fresenius, quant. Anal. I, S. 422a.

auch von uns benutzten Methode der Reinigung mittels kohlen-sauren Ammons resultirt schliesslich eine völlig farblose, wasserklare Lösung von Berylliumoxyd in Ammoniumcarbonat. Eine Probe derselben giebt, mit etwas Schwefelammonium versetzt, durchaus keinen Niederschlag; versetzt man aber die ganze Masse mit viel Schwefelammon und lässt nach dem Umschütteln in festverschlossenen Flaschen ein bis zwei Tage stehen, so bemerkt man, dass sich nunmehr eine ganz geringe Menge eines schwarzen Niederschlages ausgeschieden hat. Erst die von demselben abfiltrirte Lösung hinterlässt nach dem Auskochen ein Berylliumcarbonat, das, ebenso wie die aus demselben durch Glühen erhaltene Beryllerde, mit concentrirter Salzsäure eine absolut farblose Lösung liefert. Von dieser ganz reinen Beryllerde sind bis jetzt etwa 200 g dargestellt.

Da uns so bedeutende Mengen einer Beryllerde zur Verfügung stehen, die wir für reiner halten, als das sonst zu Atomgewichtsbestimmungen des Berylliums verwendete Material, so haben wir uns zur Aufgabe gestellt, das Aequivalent dieses Elementes von Neuem zu bestimmen. Wir thun dies um so lieber, als die bisher für Beryllium gefundenen Atomgewichte zwischen 9.25 und 9.08, also fast um zwei Procent des Werthes für Beryllium, schwanken; der niedrigste Werth 9.08 aber, welcher von Nilson und Petterson erhalten wurde, hat bisher noch keine Bestätigung gefunden. Principiell erscheint wohl der kleinste Werth für Beryllium auch als der wahrscheinlichste, zumal bei Anwendung einer so einwandfreien Methode der Aequivalentsbestimmung, wie es die Ueberführung von Berylliumsulfat in Beryllerde durch Glühen ist. Denn mit wenigen Ausnahmen wird jede Verunreinigung eines so leichten Oxydes, wie es die Beryllerde ist, das Aequivalent derselben erhöhen. Eine bis jetzt mit unserem Material ausgeführte Vorbestimmung lässt in der That als wahrscheinlich erscheinen, dass das wirkliche Atomgewicht des Berylliums noch etwas niedriger ist, als der von Nilson und Petterson gefundene Werth 9.08.

Dass wir diese Versuche mit so grossen Mengen von werthvollem Material ausführen können, verdanken wir zum Theil der Liebesswürdigkeit des Hrn. L. F. Nilson, zum Theil der Freigiebigkeit des Elizabeth Thompson Science Fund, welcher dem Einen von uns grössere Mittel zur Beschaffung beträchtlicher Mengen von Gado-linit zur Verfügung stellte; dieses Mineral lieferte als Nebenproduct Beryllerde.