

Produkt I. 1.2120 g Sbst.: 0.1800 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2.2376 g  $\text{AgCl}$ . — 0.7159 g Sbst.: 52.64 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — Produkt II. 1.3740 g Sbst.: 0.1974 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2.5181 g  $\text{AgCl}$ . — 0.8924 g Sbst.: 0.1278 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.6353 g  $\text{AgCl}$ . — 0.3835 g Sbst.: 28.25 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .  
 $[\text{C}_3\text{H}_7\text{.NH}_3]_4[\text{FeCl}_7]$ .

Ber.	Fe 10.26,	Cl 45.59,	$[\text{C}_3\text{H}_7\text{.NH}_3]$ 44.16.
Gef. Prod. I	„ 10.39,	„ 45.67,	„ 44.19.
„ „ II	„ 10.05, 10.02,	„ 45.34, 45.33,	„ 44.28.

#### Butylammonium-tetrachloroferriat.

Die Verbindung wurde gleichfalls zweimal dargestellt (Produkt I und II), aber jedesmal mit demselben Mengenverhältnis der Komponenten, nämlich 0.7 g  $[\text{C}_4\text{H}_9\text{.NH}_3]\text{Cl}$  auf 1 g  $\text{FeCl}_3$ . Das Salz entsteht in sehr guter Ausbeute in Form bräunlich-gelber Krystallnadelchen. Schmp. (scharf) 60.5°. Die Analyse erfolgte nach Abstreichen auf Ton und Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator.

Produkt I. 0.4794 g Sbst.: 0.1402 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.0112 g  $\text{AgCl}$ . — 0.2506 g Sbst.: 9.21 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — Produkt II. 0.3451 g Sbst.: 0.1000 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.7231 g  $\text{AgCl}$ . — 0.2023 g Sbst.: 7.38 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.1137 g Sbst.: 4.18 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$[\text{C}_4\text{H}_9\text{.NH}_3][\text{FeCl}_4]$ .	Ber.	Fe 20.54,	Cl 52.18,	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{.NH}_3]$ 27.27.
Gef. Prod. I	„	20.45,	„ 52.18,	„ 27.24.
„ „ II	„	20.27,	„ 51.84,	„ 27.04, 27.25.

### 291. Alfred Stock, Paul Praetorius und Otto Prieß: Die Darstellung des Berylliums.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 27. Juli 1925.)

Die Verfahren zur Darstellung des Berylliums waren bisher trotz der Bemühungen vieler Forscher wenig befriedigend.

Lebeau<sup>1)</sup> hat als erster praktisch reines Be erhalten. Er elektrolysierte die verhältnismäßig niedrig schmelzenden Mischungen von Be- und Na-Fluorid mit einer Graphit-Anode in einem als Kathode dienenden Ni-Tiegel. Das Be<sup>2)</sup>, dessen Schmelzpunkt hoch, etwa bei 1300° liegt, entstand dabei in Form dendritischer Krystallflitter. Ähnlich verfahren Fichter und seine Mitarbeiter<sup>3)</sup>. Sie elektrolysierten eine der Formel  $\text{NaBe}_2\text{F}_6$  entsprechende Schmelze (100 g) bei 600° ohne äußeres Erhitzen. Nach 1—2 Stdn. verursachten die Be-Kryställchen Kurzschluß zwischen Tiegel und Anode. Durch Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser und durch Schlämmen wurden die noch recht unreinen (92 % Be) Krystalle des Metalles isoliert. Sie ließen sich zu kleinen Zylindern zusammengedrückt, unter allerlei Schwierigkeiten im Wolfram-Ofen in H von niedrigem Druck umschmelzen; bis zu zwei Drittel des Be flossen dabei zu einem kleinen Regulus (Gewicht unter 1 g) zusammen. Oesterheld<sup>4)</sup> untersuchte das so erhaltene Be im Tammanschen Laboratorium, indem er einige Konstanten bestimmte (Schmp. 1278°

<sup>1)</sup> C. r. **126**, 744 [1898]; A. ch. [7] **16**, 495 [1899].

<sup>2)</sup> Be-Gehalt nach den Angaben Lebeaus bis zu 99.8%. Es ist zu bemerken, daß die Umrechnung der älteren mit dem bis vor kurzem angenommenen Atomgewicht des Be (9.1) berechneten Analysen auf die heute geltende Zahl (9.02; Hönigschmid und Birckenbach, B. **55**, 4 [1922]) die Be-Werte um 1% herabsetzt.

<sup>3)</sup> B. **46**, 1604 [1913]; Z. a. Ch. **93**, 84 [1915].

<sup>4)</sup> Z. a. Ch. **97**, 1 [1916].

± 5<sup>o</sup>) und verschiedene Legierungen studierte. Versuche, einigermassen reines Be anders als elektrolytisch zu erhalten, sind erfolglos geblieben<sup>6)</sup>.

Unser Streben war, die elektrolytische Darstellung des Be bei so hoher Temperatur vorzunehmen, daß das Metall von vornherein flüssig abgeschieden und in kompakter Form erhalten wurde. Bei systematischem Suchen fand sich ein geeigneter Elektrolyt in Gemischen von Be- und Ba-Fluorid. Sie geben klare, leichtflüssige, hinreichend luftbeständige Schmelzen, verdampfen bei 1350<sup>o</sup> noch nicht allzu stark und lassen sich gut elektrolysieren.

Da es uns darauf ankam, recht reines Be zu gewinnen, gingen wir von möglichst reinem Be-Ausgangsmaterial aus und schenkten besonders der schwierigen Entfernung des Al unsere Aufmerksamkeit.

#### Reinigung des Beryllium-Materials.

Das käufliche Berylliumoxyd (mit  $\frac{1}{2}$ –5 $\frac{1}{2}$ % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und sehr wenig Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) reinigten wir zum kleineren Teile nach Haber und van Oordt<sup>6)</sup>, indem wir die basischen Acetate des Be und Al (Roh-Oxyd in Essigsäure gelöst; mit Eisessig eingedampft) mit CHCl<sub>3</sub> auszogen. Wir änderten das Verfahren dadurch ab, daß wir das nach Verdampfen des CHCl<sub>3</sub> hinterbleibende, noch Al-haltige basische Be-Acetat (Schmp. 284<sup>o</sup>, Sdp. 330<sup>o</sup>) der Destillation unterwarfen (im Glasrohr bei 340<sup>o</sup>; im Al-Block erhitzt), die zu einer sehr wirksamen Reinigung führte. Es erwies sich sogar als vorteilhaft, das basische Acetat gleich durch Destillieren statt durch Ausziehen mit CHCl<sub>3</sub> zu reinigen.

Da es aber Schwierigkeiten machte, größere Mengen Material mit den Mitteln des Laboratoriums so zu behandeln, bevorzugten wir ein Verfahren, das sich an dasjenige von Bran und van Oordt<sup>7)</sup> anlehnte. Wir gingen jedoch nicht, wie diese, vom Hydroxyd, sondern vom (wasserlöslichen) basischen Chlorid aus: 100 g Roh-Oxyd wurden unter Kochen am Rückflußkühler in  $\frac{3}{4}$  l konz. Salzsäure gelöst. Wir dampften die Lösung, ohne den kleinen Rückstand abzufiltrieren, in einer Porzellanschale ein und erhitzen sie unter dauerndem Rühren auf 130–140<sup>o</sup> (Thermometer in der Flüssigkeit). Der zähflüssige Rückstand (basisches Chlorid) wurde nach einigem Abkühlen mit H<sub>2</sub>O auf 1 l gebracht. Die Lösung ließen wir langsam, im Laufe einiger Minuten, in eine mechanisch gerührte Lösung von 2000 g krystallisiertem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 9 l H<sub>2</sub>O einfließen, unter gleichzeitigem Einleiten eines kräftigen CO<sub>2</sub>-Stromes. Das sich bildende NaHCO<sub>3</sub> löste den zuerst gefällten dicken Niederschlag von basischem Be-Carbonat größtenteils, während Al- (und Fe-) Oxydhydrat ungelöst blieb. Wir setzten CO<sub>2</sub>-Einleiten und Rühren 12 Stdn. fort, ließen dann die Flüssigkeit 24 Stdn. in hohen Zylindern stehen, hebten die Lösung ab und nutschten den Niederschlag ab (Abschleudern wäre schneller gegangen; jedoch fehlte uns die Apparatur). Die Lösung wurde zum Entfernen des noch vorhandenen Fe kurze Zeit mit H<sub>2</sub>S behandelt, blieb in verschlossenem Gefäß mehrere Tage lang stehen, bis sich das Fe-Sulfid mit den übrigen in der Flüssigkeit gebliebenen Flocken ab-

<sup>6)</sup> vergl. Bleyer, „Studien über Beryllium und Berylliumverbindungen“, Habilitationsschrift, München 1913. Hier sei auch auf die umfassende Übersicht über das Be hingewiesen, die Negru (Chem. and Metallurg. Engineering 1919, 333) veröffentlichte.

<sup>6)</sup> Z. a. Ch. 40, 466 [1904].

<sup>7)</sup> D. R. P. 175452; C. 1906, II 1370.

gesetzt hatte und die Lösung farblos oder nur ganz schwach gelblich aussah. Nun wurde filtriert und zum Filtrat vorsichtig Salzsäure bis zum Auftreten eines bleibenden, neben Be noch nennenswerte Mengen Al und auch etwas Fe enthaltenden Niederschlages (basisches Be-Carbonat) gegeben. Der Niederschlag, in dem sich etwa  $\frac{1}{10}$  des angewandten Be befand und der bei späterer Gelegenheit verarbeitet werden konnte, wurde abgenutscht.

Zur Ausfällung des Be wurde das Filtrat bis zu bleibender, deutlich saurer Reaktion auf Methylrot mit Salzsäure versetzt. Hierbei fiel der größte Teil des Be als basisches Carbonat aus, das noch viel, mit  $H_2O$  nicht ausziehendes Alkali enthielt. Zu dessen Beseitigung nutschten wir den Niederschlag ab, wuschen ihn mit  $H_2O$  aus, übergossen ihn in einem 5-l-Kolben mit  $H_2O$  und erhitzen die Flüssigkeit unter gleichzeitigem vorsichtigem Zugeben von Salzsäure bis zu dauernder Rötung von Methylrot durch kräftiges Einleiten von  $H_2O$ -Dampf (schließliches Volumen: 3–4 l) bis nahe zum Sieden. Dabei ging die Hauptmenge des Alkalis in Lösung. Der Rückstand wurde wieder abgenutscht, in derselben Weise mit 3–4 l  $H_2O$  zum Sieden erhitzt usw. Nach 4–5-maliger Wiederholung dieser Behandlung war das Filtrat praktisch Cl-frei. Der zuletzt bleibende Niederschlag wurde nach dem Abnutschen bei 150–160° getrocknet. Das so erhaltene Be-Hydroxyd enthielt 55–65%  $BeO$ , kein oder nur spurenweise Alkali, etwa 0.1%  $Al_2O_3$  und Spuren  $Fe_2O_3$ .

Es wäre wohl an sich vorteilhafter gewesen, das Alkali aus dem basischen Be-Carbonat statt auf diese umständliche Weise durch Lösen in  $HCl$  und Fällen des Be mit  $NH_3$  zu entfernen. Leider fällt aber dabei das Be-Hydroxyd so schleimig-voluminös aus, daß die Verarbeitung größerer Materialmengen uns nicht möglich war. Bei unserer Arbeitsweise waren die Niederschläge ziemlich dicht und leidlich filtrierbar.

Nötigenfalls wurde das Be-Hydroxyd nach einem der beiden beschriebenen Verfahren weiter gereinigt. Der Nachweis und die quantitative Bestimmung kleiner Al-Verunreinigungen im  $BeO$  werden im letzten Abschnitt dieser Mitteilung behandelt.

#### Die für die Elektrolyse verwendeten Fluoride.

Als Material dienen nach den Formeln  $NaBeF_3$ ,  $BaBeF_4$  und  $BaBe_2F_6$  zusammengesetzte Fluorid-Gemische<sup>8)</sup>.

Wir lösten in Pt-Schalen in reiner Flußsäure (theoretische Menge und 10% Zuschlag) die berechneten Mengen Be-Hydroxyd oder -Oxyd, wasserfreies reinstes  $Na_2CO_3$  und reinstes  $BaCO_3$ . Die Lösungen wurden über kleiner Flamme unter Umrühren mit einem Platinspatel zur Trockne gebracht und durch ganz allmähliche Steigerung der Temperatur von den letzten Resten  $H_2O$  befreit. Schließlich schmolzen wir die Salze über dem Gebläse, wobei wir gelegentlich auftretenden dunklen Schaum, der auf Filterfasern und die organischen Verunreinigungen der Flußsäure zurückzuführen war, entfernten. Die glasklaren Schmelzen erstarrten zu leicht zu pulvernden Kuchen.

$NaBeF_3$  (10.1% Be) schmilzt unterhalb 500°. Bei 900° verdampft es schon so stark, daß es ausgeschlossen wäre, dieses Salz allein zu einer Elektrolyse zu verwenden, die oberhalb 1300° verlaufen muß.  $BaBeF_4$  (4.05% Be) schmilzt oberhalb 1000° und erstarrt bei 990–1000° kristallinisch. Die Verdampfung ist bei 1000° noch ganz gering, bei 1150° wird sie beträchtlicher (20 g verloren in offener Pt-Schale in 15 Min. etwa 1%

<sup>8)</sup> Wie weit es sich hier um stöchiometrische Doppel- oder Komplexsalze handelt, bleibe dahingestellt.

an Gewicht); die Schmelze bleibt wasserhell. Mehrere Prozente  $\text{BeO}$  lassen sich darin klar lösen.  $\text{BaBe}_2\text{F}_6$  (6.7% Be) schmilzt und erstarrt bei tieferer Temperatur (etwa  $900^\circ$ ) und verdampft leichter (20 g verloren in 15 Min. bei  $1100^\circ$  etwa 5%).

### Die Elektrolyse.

Wir beschreiben den Verlauf einer Elektrolyse im Laboratoriums-Maßstabe<sup>9)</sup>.

Zur Aufnahme des Elektrolyten und zugleich als Anode dient ein Tiegel aus Acheson-Graphit (Würfel von 10 cm Kantenlänge mit 7 cm tiefer und 7 cm weiter zylindrischer Ausbohrung). Er steht auf Asbest innerhalb eines ebenfalls 10 cm hohen, 18 cm weiten Cu-Blechzylinders, der mit dem positiven Pol der Stromquelle (110 Volt, Gleichstrom; Stromstärke bis 120 Amp.; Regulierwiderstand von etwa 10 Ohm) verbunden ist; der Zwischenraum ist mit Kryptol ausgefüllt.

Die Kathode aus Fe, mit innerer  $\text{H}_2\text{O}$ -Kühlung, ist durch Ausbohren eines 15 cm langen, 1 cm dicken Stabes aus schwedischem Flußeisen hergestellt; 1–2 mm Wandstärke. Das bis dicht an das untere ebene Ende reichende Zuflußrohr und das obere Abflußrohr für das durch längere Gummischläuche zu- und abgeführte Kühlwasser sind eingelötet. Die Kathode ist, leicht lösbar, an einer Cu-Schiene befestigt und läßt sich inmitten des Graphittiegels mit einem Kurbel-Zahntrieb auf- und niederbewegen.

Ein gut ziehender Abzug beseitigt das bei der Elektrolyse massenhaft entstehende  $\text{CF}_4$ -haltige, beim Einatmen Kopfschmerzen, Schwindel und Übelkeit erregende Gas.

Man beginnt die Elektrolyse mit dem niedrig schmelzenden  $\text{NaBeF}_3$ . Zunächst wird der Tiegel durch Widerstandserhitzung auf die erforderliche Temperatur gebracht. Man füllt ihn bis zum Rande mit Kryptol, legt darauf ein Kohleplättchen, bringt dieses mit der Kathode in Verbindung und schaltet den Heizstrom mit 80–120 Amp. ein. Sobald der Tiegel  $700$ – $800^\circ$  heiß ist, unterbricht man den Strom, löffelt das Kryptol heraus, entfernt die letzten Reste durch Ausblasen und trägt 150 g gepulvertes  $\text{NaBeF}_3$  in den glühenden Tiegel ein. Ist das Salz geschmolzen, so schaltet man ohne Säumen den Strom wieder ein, senkt die Kathode in die Schmelze, gibt allmählich 150 g  $\text{BaBeF}_4$  zu und bringt gleichzeitig die Stromstärke auf etwa 60 Amp. Wenn der Elektrolyt die für die Be-Abscheidung erforderliche Temperatur von  $1350^\circ$  erreicht hat, wird die Elektrolyse zwecks Säuberung der Kathode von der ersten schlacken-durchsetzten Berylliumschicht für kurze Zeit unterbrochen. Man entfernt die Schicht mit einem stumpfen Messer oder dergl. und einer

<sup>9)</sup> Diese schon mehrere Jahre zurückliegenden Versuche, die der inzwischen verstorbene Prof. Hans Goldschmidt mit Mitteln und mit dem reichen Schatze seiner Erfahrungen unterstützte und über die der eine von uns damals ganz kurz berichtete (Z. Ang. 34, 215 [1921]), werden neuerdings von der „Beryllium-Studiengesellschaft“ auf breiterer Grundlage fortgesetzt. Mehrere in der Abteilung für Elektrochemie der Siemens & Halske, A.-G., hauptsächlich durch Hrn. Helmut Fischer gemachte Beobachtungen und Verbesserungen sind hier berücksichtigt.

Das Verfahren ist in Deutschland und im Ausland durch Patente geschützt. Die Firma Siemens & Halske gibt gern Proben des kompakten Berylliums für Untersuchungen chemischer oder physikalischer Art ab.

Drahtbürste. Ist die Kathode wieder sauber<sup>10)</sup>, so beginnt die eigentliche Elektrolyse.

Man läßt die von einem kräftigen H<sub>2</sub>O-Strom durchflossene Kathode wenige Millimeter in den Elektrolyten eintauchen und hält die Temperatur der Schmelze durch passende Regelung der Stromstärke (etwa 50 Amp. bei 80 Volt Klemmenspannung) möglichst nahe bei 1350° (Messung mit optischem Pyrometer). Die Elektrolyse verläuft dann trotz der ungewöhnlich hohen, bei Elektrolysen bisher wohl überhaupt noch nicht benutzten Temperatur überraschend ruhig und gleichmäßig, ohne störende Lichtbogen- oder Metallnebel-Bildung u. dergl. Alle 4 Min. trägt man je 10 g BaBe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> nach, insgesamt 420 g. Nach dreistündiger Dauer der Elektrolyse empfiehlt es sich, das abgeschiedene Be zu entfernen. Man unterbricht den Strom, zieht die Kathode samt dem daran haftenden, schnell erstarrenden rundlichen Be-Regulus (dessen weitere Behandlung wird im nächsten Abschnitt beschrieben) heraus, entfernt diesen unter Zuhilfenahme einer Zange, nötigenfalls von Hammer und Meißel, säubert die Elektrode mit der Drahtbürste und führt sie wieder in die Schmelze ein, um die Elektrolyse fortzusetzen.

Diesen zweiten Teil der Elektrolyse leitet man dadurch ein, daß man den Elektrolyten wieder an dem besonders leicht verdampfenden NaBeF<sub>3</sub> anreichert, indem man 75 g dieses die Schmelze leichtflüssig haltenden Salzes zusetzt. Im übrigen trägt man wie vorher alle 4 Min. 10 g BaBe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> ein und hält die Temperatur auf 1350°. Stromstärke: etwa 60 Amp. bei 70 Volt Klemmenspannung. Nach abermals 3 Stdn. wird der Be-Regulus wieder entfernt und die Elektrolyse noch ein drittes Mal in Gang gesetzt.

Diesmal fügt man zu Beginn 100 g NaBeF<sub>3</sub> hinzu und trägt wieder 420 g BaBe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> portionsweise nach. Stromstärke: etwa 65 Amp. bei 65 Volt Klemmenspannung. Nach wiederum 3 Stdn. und Herausnehmen des dritten Be-Regulus unterbricht man die Elektrolyse endgültig. Der Graphittiegel hat dann (manchmal auch schon früher) in seinem oberen Teile so stark gelitten, daß sich die weitere Fortsetzung der Elektrolyse nicht empfiehlt. Die Haltbarkeit der Fe-Kathode ist größer. Sie wird zwar beim Entfernen der Be-Reguli allmählich mechanisch angegriffen, hält aber mehrere Elektrolysen-Reihen der geschilderten Art aus.

Geht die Elektrolyse ohne Störungen, so belaufen sich durchschnittlich:

in den	ersten 3,	zweiten 3,	dritten 3	zusammen
der Energieverbrauch auf	18	20	22	60 Kilowatt-Stunden
und die Ausbeute auf	16—19	16—18	15—18	47—55 g Be.

Verbraucht werden im ganzen: 325 g NaBeF<sub>3</sub> (Be-Gehalt: 33 g), 150 g BaBeF<sub>4</sub> (6 g Be), 1260 g BaBe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (84 g Be). Der im Tiegel bleibende farblose Elektrolyt wiegt 450—500 g. Er würde an sich noch brauchbar sein, wenn eben der Tiegel nicht zu stark angegriffen wäre. Sein Gehalt an Be beträgt etwa 3% = 15 g Be. Die Ausbeute an metallischem Be ist 38—44%, wenn man sie auf das in den Fluoriden eingeführte Be bezieht, und 45—51%, wenn man berücksichtigt, daß ein Teil des angewandten Be im Schmelz-

<sup>10)</sup> Es kommt darauf an, daß die Kathode zu Beginn jeder Elektrolyse frei von Schlacke und auch von Schrammen und Graten ist, damit sich später der Be-Regulus leicht entfernen läßt.

kuchen erhalten bleibt. Stromausbeute: 75–80% in den ersten 3, etwa 60% in den letzten 6 Elektrolyse-Stunden<sup>11)</sup>.

Bei dieser einfachen Versuchsanordnung, die eine Wiedergewinnung des verdampfenden Salzes nicht vorsieht, muß man es in Kauf nehmen, daß man über die Hälfte der angewandten Fluoride durch die bei der hohen Temperatur beträchtliche Verflüchtigung einbüßt.

### Das Beryllium.

Der der Schmelze entnommene Be-Regulus hat, abgesehen von der Vertiefung, welche von der Kathode herrührt, meist regelmäßige, eiförmige oder halbkugelige Gestalt und ziemlich glatte Oberfläche. Die anhaftende Schlacken- und Oxydhaut springt beim Abklopfen mit einem Hammer nach völligem Erkalten zum größten Teile ab. Ihre Reste werden entfernt, indem man den Regulus einige Minuten in eine Schmelze von Alkalichloriden<sup>12)</sup> taucht und ihn nach dem Abkühlen mit H<sub>2</sub>O, Alkohol und Äther wäscht. Schleift man ihn danach noch mit Schmirgelpapier ab, so bekommt man ihn rein metallisch-glänzend.

Beim Zerschlagen des Regulus erweist sich auch das Innere als metallisch und einschlußfrei<sup>13)</sup> mit hochglänzenden krystallinischen Bruchflächen. Nur auf der oberen Seite befinden sich gelegentlich dicht unter der Oberfläche kleine Schlackeneinschlüsse (besonders wenn der Regulus der letzten Elektrolyse einer Versuchsreihe entstammt); sie sind durch Abschleifen mit Schmirgel zu beseitigen.

Das Be hält sich in lose verschlossener Flasche jahrelang unverändert blank. Unter H<sub>2</sub>O wird die Oberfläche ein wenig blind. Auch beim Zerschlagen in heißem Zustande (400–500°) ist die Oxydation kaum merklich. Im Gebläse erhitzt, überzieht sich das Metall mit einer dunklen Haut. Es ritzt Glas, ist aber mit Schmirgel gut zu bearbeiten. Die große Sprödigkeit verringert sich, im Einklang mit den Literaturangaben, in der Wärme.

Die Dichte kommt der von Fichter angegebenen (1.842 bei 18°) sehr nahe.

Die Reinheit des Metalls hängt in hohem Grade von der Reinheit der Ausgangsmaterialien ab. Von den im Elektrolyten so reichlich vorhandenen Elementen Ba und Na enthält der Be-Regulus nichts oder nur Spuren. Dagegen gehen elektronegativere Metalle, z. B. Fe, natürlich quantitativ in das Be hinein.

Zur folgenden Analyse diente eine mit reinsten Fluoriden<sup>14)</sup> hergestellte Be-Probe. Die genaueste Prüfung auf die Reinheit des metallischen Be ist die Messung der mit Säuren entwickelten H-Menge. Be hat das niedrigste Äquivalentgewicht (4.5) von allen Metallen; eine gewisse Gewichtsmenge entwickelt daher mehr H als bei irgend einem anderen Metall.

<sup>11)</sup> Ein nicht unerheblicher Teil Be-Metall mag durch Verdampfung und Oxydation verschwinden.

<sup>12)</sup> z. B. 1 Gew.-Tl. LiCl, 2 Tle. NaCl, 3 Tle. KCl; Schmp. gegen 600°.

<sup>13)</sup> Ein gutes Mittel zur Prüfung auf die Abwesenheit von Schlackenteilen ist die Durchleuchtung mit Röntgen-Strahlen, für welche das Be äußerst leicht, die (Ba-haltige!) Schlacke sehr wenig durchlässig ist.

<sup>14)</sup> Al war darin nicht nachzuweisen; Fe-Gehalt: wenige Hundertstel Prozent. Der Acheson-Graphit des Tiegels enthielt etwa 0.01% Fe.

Wir bedienten uns für die Zersetzung des Be mit Säure des Vakuum-Verfahrens<sup>15)</sup>, das durch die Vermeidung von Fetthähen und durch den völligen Ausschluß von Luft höchste Genauigkeit gewährleistet. Eine solche Analyse sei als Beispiel beschrieben:

Wir zersetzten 28,91 mg Be im Hochvakuum mit einigen Kubikzentimetern entlüfteter verd. Salzsäure<sup>16)</sup> und maßen den H über Hg. Sein Volumen (0°, 760 mm) betrug 71.8 ccm, für reines Be berechnet sich 71.83 ccm. Die Fehlergrenze bei der H-Volumenbestimmung ist etwa 0.1 ccm. Der H wurde durch Verpuffen mit reinem O untersucht. Er enthielt eine Spur (unter 0.1 ccm) CH<sub>4</sub> (Spuren Carbid im Be). In der HCl-sauren Lösung war eine eben qualitativ erkennbare, quantitativ nicht zu bestimmende Spur Ba und eine als Berlinerblau nachzuweisende Spur Fe vorhanden. Es lag also außerordentlich reines Metall vor.

Wir haben viele ähnliche Be-Proben analytisch untersucht. Al (Prüfung nach der unten gegebenen Vorschrift; Fe zuvor als Eisen(III)-rhodanid durch Ausschütteln mit Äther aus der Lösung entfernt) und Na (Flammenprobe nach Betupfen des Regulus mit Salzsäure) waren nicht nachzuweisen; Ba ebenfalls nicht oder nur gerade qualitativ. Der Fe-Gehalt hing von demjenigen der Ausgangsmaterialien ab und schwankte zwischen wenigen Hundertstel und 0.4 %; übrigens war er an den verschiedenen Stellen eines Regulus gleich. Berechnet man die Verunreinigungen des Be nicht nach Gewichtsprozenten, sondern nach Atom-Prozenten, so wird das Bild noch günstiger; es entspricht ja wegen des großen Unterschiedes in den Atomgewichten  $\frac{1}{10}$  Gew.-Proz. Fe nur  $\frac{1}{60}$  Atom-Proz. Fe und  $\frac{1}{10}$  Gew.-Proz. Ba nur  $\frac{1}{150}$  Atom-Proz. Ba.

Somit ist jetzt die Möglichkeit gegeben, sehr reines, kompaktes Be in größeren Mengen darzustellen und sein chemisches und physikalisches Verhalten und seine praktische Anwendbarkeit genauer zu studieren.

#### Die analytische Bestimmung von Al neben Be.

Wir prüften drei Verfahren:

1. Parsons und Barnes<sup>17)</sup>: HCl-saure Lösung in NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gegossen: Al (+ Fe) fallen aus; Be bleibt in Lösung, nach Ansäuern mit HCl durch Fällen mit NH<sub>3</sub> bestimmt.

2. Wenger und Währmann<sup>18)</sup>: Oxyd-Gemisch mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> geschmolzen; Schmelze mit H<sub>2</sub>O ausgezogen: Al in Lösung, Be (+ Fe) im Rückstand; mehrfache Wiederholung des Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Aufschlusses; BeO (+ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit KHSO<sub>4</sub> aufgeschlossen; aus der Lösung Fe mit KOH gefällt, aus dem Filtrat Be mit NH<sub>3</sub> wie bei 1.

3. Atack<sup>19)</sup>: Colorimetrische Bestimmung des Al als Alizarin-Lack.

<sup>15)</sup> vergl. B. 54, (A), 142 [1921].

<sup>16)</sup> Säure im Reaktionsgefäß mit flüssiger Luft zum Erstarren gebracht, nach Abpumpen der Luft zur Entfernung der letzten Luftreste geschmolzen und wieder mit flüssiger Luft gekühlt; das abgewogene Be in kurzem Glasröhrchen auf die feste Säure gebracht; vollständig evakuiert; alles auf Zimmertemperatur; Säure schmilzt, Be kommt mit der Säure in Berührung und löst sich schnell unter H-Entwicklung; Reaktionsgefäß wieder in flüssiger Luft gekühlt; H durch ein ebenfalls in flüssiger Luft stehendes U-Rohr hindurch (zur Kondensation etwa noch mitgenommener Spuren H<sub>2</sub>O und HCl) abgepumpt und über Hg aufgefangen; Säure nochmals geschmolzen und wieder gekühlt; dabei noch abgegebene Spuren H ebenfalls abgepumpt. Dieses Verfahren ist wesentlich genauer als die übliche Gasanalyse, z. B. mit der Bunte-Bürette.

<sup>17)</sup> Am. Soc. 28, 1589 [1906]; Fr. 46, 292 [1907].

<sup>18)</sup> Ann. Chim. analyt. appl. [2] 1, 337 [1919]; C. 1920, II 680.

<sup>19)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 34, 936 [1915]; C. 1916, I 176.

Verfahren 2 erwies sich als wenig empfehlenswert<sup>20)</sup>. Verfahren 3, das Atack in einer nur 2 Seiten umfassenden Mitteilung für den qualitativen Nachweis von wenig Al neben anderen Metallen, darunter auch Be, und für die quantitative Bestimmung von Al neben Fe empfahl, eignete sich für unseren Fall besonders gut, weil es sehr kleine Mengen Al zu bestimmen erlaubt. Wir haben uns deshalb damit eingehender beschäftigt, es wesentlich verändert und ein befriedigend arbeitendes Verfahren zur quantitativen Bestimmung von wenig Al neben Be daraus herleiten können. Es<sup>21)</sup> gründet sich auf die Tatsache, daß sich in neutralen Lösungen von Al-Salzen und alizarin-sulfonsaurem Na ein intensiv roter Farbblack (nach Atack etwa  $(C_{14}H_5O_2[OH]_2SO_3)_3$  Al + aq.) bildet, der im Gegensatz zu den meisten anderen Alizarin-Lacken in Essigsäure unlöslich ist.

Für unsere Zwecke war das Verfahren Atacks, der den Al-Lack in Gegenwart überschüssigen Alizarins colorimetriert, nicht brauchbar, weil die Alizarinlösung durch Be-Salze tief dunkelviolet gefärbt wird, so daß die von wenig Al hervorgerufene Farbänderung gar nicht wahrzunehmen ist. Der Al-Lack muß daher durch Abschleudern mit einer schnell laufenden Zentrifuge von der Lösung getrennt<sup>22)</sup> und der im Al-Lack enthaltene Farbstoff für sich colorimetriert werden, nachdem er mit NaOH in Lösung gebracht ist.

Wir verwendeten für jede Analyse 100 mg Al-freies BeO. Die entsprechende Menge reinsten basischen Be-Acetates (nach Haber und van Oordt dargestellt und noch destilliert) wurde in einer Quarzschale mit frisch destillierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 zersetzt und zur Erzielung eines möglichst neutralen Be-Nitrates unter wiederholtem Zugeben von H<sub>2</sub>O mehrmals auf dem Wasserbade eingedampft. Das Al setzten wir der Lösung in Form verd. Alaunlösung zu.

Herstellung des Alizarin-Reagens: Man löst 100 g (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub><sup>23)</sup> und 4 g alizarin-sulfonsaures Na (Kahlbaum), jedes für sich, in wenig H<sub>2</sub>O, vereinigt die unfiltrierten Lösungen, verdünnt auf etwa 350 ccm, setzt 50 ccm Eisessig und unter kräftigem Umschwenken langsam 50 ccm 2-n. NH<sub>3</sub>-Lösung hinzu. Beim NH<sub>3</sub>-Zugeben ist darauf zu achten, daß örtliches Alkalischwerden möglichst vermieden wird, weil sich sonst gallertige, in Essigsäure nur schwer wieder zu lösende Niederschläge bilden. Die Lösung wird auf 500 ccm aufgefüllt und nach frühestens 24 Stdn. filtriert. Es haben sich dann die unter den gegebenen Bedingungen unlöslichen Verunreinigungen (Spuren Al in den Reagenzien usw.) und auch etwas alizarin-sulfonsaures NH<sub>4</sub> ausgeschieden. Beim Aufbewahren der Lösung setzen sich bisweilen noch kleine Mengen flockiger Gebilde und auch, wenn die Raumtemperatur stärker sinkt, noch alizarin-sulfonsaures NH<sub>4</sub> ab. Die Reagenzlösung wird daher vor dem Gebrauch durch ein Faltenfilter gegossen, wodurch sie leicht völlig zu klären ist. 10 ccm Lösung genügen für 2 mg Al.

Ausführung der Analyse: Die zu untersuchende, möglichst neutrale Lösung wird auf etwa 10 ccm gebracht, gleich im Zentrifugenglas mit 10 ccm Alizarin-Reagens versetzt und 48 Stdn. stehen gelassen. Man zentrifugiert

<sup>20)</sup> Beispielsweise fanden wir in einem BeO-Präparat nach 1) 5.1 %, nach 2) 8.2 %, nach 3) 4.5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; der letzte Wert ist als der zuverlässigste anzusehen.

<sup>21)</sup> Ausführlichere Darstellung: Praetorius, Festschrift zum 60. Geburtstag von H. Goldschmidt, Steinkopff-Dresden-Leipzig 1921, S. 55.

<sup>22)</sup> Wegen seiner schleimigen Beschaffenheit ist er auf dem Filter nicht auszuwaschen.

<sup>23)</sup> Nur bei Gegenwart von viel NH<sub>4</sub>-Salz fällt der Al-Lack gut aus.

dann mindestens 5 Min. lang. Der Al-Lack setzt sich gut ab. In der überstehenden Flüssigkeit, die durch den löslichen Be-Lack stark gefärbt ist, befinden sich oft noch Flöckchen von Al-Lack. Sie wird deshalb durch ein Glaswolle-Filter gegossen. Den Niederschlag übergießt man mit 5-proz.  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ -Lösung<sup>24)</sup>, verteilt ihn durch kräftiges Umrühren möglichst fein und wäscht ihn so aus. Zentrifugieren und Auswaschen werden fortgesetzt, bis die Waschflüssigkeit nach dem Zentrifugieren farblos oder nur schwach rötlich (von Spuren kolloid verteilten Al-Lackes) ist und, mit Natronlauge versetzt, eine ganz geringe Blaufärbung zeigt. Alsdann löst man den Al-Lack im Zentrifugenglas und auf dem Glaswolle-Filter in verd. Natronlauge und verdünnt die alkalische Lösung so, daß sie schließlich bei 100 ccm Gesamtvolumen etwa 5 ccm 2-n. NaOH-Lösung enthält. Bei zu kleinem NaOH-Gehalt der Lösung hat der Farbstoff einen rötlichen, von der Farbe der Vergleichslösung verschiedenen Ton.

Die Vergleichslösung: Wir verwendeten eine Lösung von 0.3 g alizarin-sulfonsaurem Na (Kahlbaum) in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$ . Von ihr wurden 10 ccm mit 25 ccm 2-n. NaOH-Lösung versetzt und auf 500 ccm aufgefüllt. Der „Al-Wert“ dieser Lösung wurde durch colorimetrischen Vergleich (Eintauch-Colormeter; Ablesung auf  $\frac{1}{10}$  mm; Ablesungen bei jeder Bestimmung mit verschiedenen Schichtdicken, 30–70 mm, wiederholt; das Verhältnis der gleich gefärbt erscheinenden Schichthöhen schwankte bei guter Beleuchtung selten um mehr als 3%) mit Al-Lacken von bekanntem Al-Gehalt (Arbeitsweise wie oben) ermittelt. Die neutrale Vergleichslösung hält sich wochenlang unverändert; die alkalischen Lösungen werden schon nach Tagen heller und müssen rasch verwendet werden.

Die folgenden Analysen veranschaulichen die Leistungsgrenzen dieses Verfahrens.

A. Alaunlösung ohne Be-Gehalt:

	I.	II.	III.	IV.
Angewandt mg Al:	2.258	1.129	0.113	0.0226
Gefunden „ „:	2.364; 2.328	1.141; 1.135	0.128; 0.133	0.0297; 0.0236.

B. Alaunlösung mit Be-Gehalt (je 100 mg BeO):

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Angew. mg $\text{Al}_2\text{O}_3$ :	4.258	2.128	0.213	0.106	0.0639	0.0213
Gef. „ „:	4.685	2.265; 2.342	0.195; 0.192;	0.207	0.0768	0.0511
				0.0162;	0.0164.	

Die Genauigkeit ist bei Anwesenheit von Be zwar geringer als bei dessen Abwesenheit, gestattet aber doch, einen kleinen Al-Gehalt des Be mit ziemlicher Sicherheit zu bestimmen.

Bei Gegenwart von Fe bleibt das Verfahren leidlich brauchbar, wenn weniger Fe als Al zugegen ist. Der Fe-Alizarin-Lack fällt mit dem Al-Lack zusammen aus und wird mit ihm colorimetriert. Das Fe kann man in einer anderen Probe, z. B. als Rhodanid nach Willstätter<sup>25)</sup>, ebenfalls colorimetrisch bestimmen: Man dampft die Lösung, zweckmäßig unter Zusetzen von etwas  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ein, nimmt den Rückstand mit 1 ccm konz. Salzsäure auf, bringt die Lösung mit 10-proz.  $\text{NH}_4$ -Rhodanid-Lösung auf 100 ccm und colorimetriert sie durch Vergleichen mit einer ähnlichen Lösung von bekanntem Fe(III)-Gehalt.

<sup>24)</sup> Das gewöhnliche  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  von Kahlbaum wie  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  „zur Analyse“ von Kahlbaum oder Merck sind praktisch Al-frei (Prüfung!).

<sup>25)</sup> B. 53, 1152 [1920].

Bei Überwiegen des Fe gegenüber dem Al werden die Ergebnisse der Alizarin-Colorimetrie schwankend, weil sich der Fe-Lack weniger gut abscheidet als der Al-Lack und teilweise, wohl kolloid, in der Lösung bleibt; die Filtrate und Zentrifugate sind viel stärker gefärbt als beim Al<sup>26)</sup>.

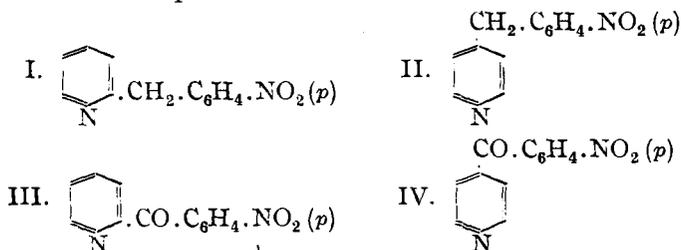
Übrigens hängt der Erfolg dieses colorimetrischen Verfahrens von der Art des verwendeten alizarin-sulfonsauren Na ab. Unser von Kahlbaum bezogenes Salz, ein dunkelgelbes, nicht erkennbar krystallinisches Pulver, war brauchbarer als ein äußerlich besser aussehendes Präparat (rotgelbe Krystalle) anderer Herkunft. Bei diesem schied sich der Farbstoff größtenteils wieder aus, sobald die essigsäure Lösung mit  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  versetzt wurde.

**292. A. E. Tschitschibabin, B. M. Kuindshi und  
S. W. Benewolenskaja: Über Nitrierungsprodukte des  $\alpha$ - und des  
 $\gamma$ -Benzyl-pyridins.**

(Eingegangen am 20. Juni 1925.)

Die im letzten Hefte der „Berichte“ erschienene Abhandlung von E. Königs, K. Köhler und K. Blindow<sup>1)</sup>: „Zur Kenntnis der Pyridonmethide“, veranlaßt uns, die Veröffentlichung dieser Arbeit nicht weiter aufzuschieben, deren Hauptteil schon vor fünf Jahren ausgeführt und in der Sitzung der Chemischen Abteilung der Moskauer Gesellschaft von Naturfreunden am 5. April 1922 vorgetragen worden ist.

Anschließend an frühere langjährige Arbeiten des einen von uns über die Benzyl-pyridine unternahmen wir die Untersuchung der Substitutionsprodukte des  $\alpha$ - und des  $\gamma$ -Benzyl-pyridins, und vor allem waren wir bestrebt, Oxy-derivate der Benzyl-pyridine darzustellen, da diese Verbindungen, und insbesondere die Derivate des  $\alpha$ -Benzyl-pyridins, wegen der Analogie ihrer Struktur mit der Struktur vieler Alkaloide ein nicht unbedeutendes Interesse beanspruchen dürfen.



Diese Untersuchung wurde mit der Erforschung von Nitrierungsprodukten der beiden erwähnten Benzyl-pyridine begonnen. Vor allem wurden von uns durch Nitrierung des reinen  $\alpha$ - und des reinen  $\gamma$ -Benzyl-pyridins<sup>2)</sup> deren Mononitroderivate erhalten, für welche die Struktur-

<sup>26)</sup> Wie sich Atacks Vorschlag, den Fe-Lack mit Citraten in Lösung zu halten, bewährt, haben wir nicht geprüft.

<sup>1)</sup> B. 58, 933 [1925].

<sup>2)</sup> Es wundert uns, daß die genannten Forscher auf Schwierigkeiten stießen, als sie die Trennung der beiden Benzyl-pyridine aus dem nach Tschitschibabin und Rjumschin erhaltenen Basen-Gemisch durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure unternahmen, da diese Trennung im Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Moskau von vielen Praktikanten mit vollem Erfolg ausgeführt wurde.