

# Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 637—652

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11

8. Juni 1929, Nr. 23

## Beryllium.

Von Prof. Dr. ALFRED STOCK, Karlsruhe i. B.

(Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau, 23. Mai 1929.)

(Eingeg. 23. Mai 1929.)

Vor hundert Jahren erblickten fast gleichzeitig drei einander nahestehende Leichtmetalle das Licht der chemischen Welt. Das Kleeblatt verdankte sein Dasein der gleichen Reaktion: der Einwirkung von Kalium auf die Chloride. So bekam Wöhler 1827 das Aluminium und 1828 das Beryllium. Dieses wurde wenig später auch von Bussy erhalten, der 1829 auf demselben Wege noch das Magnesium gewann, das Davy schon früher in unreiner Form aus dem Amalgam dargestellt hatte.

Es waren zunächst wenig ansehnliche Sprößlinge, um die sich die Familie der Leichtmetalle da vergrößerte, schwärzliche Pulver, die an eine technische Zukunft kaum denken ließen. Ihr weiterer Lebensgang verlief recht verschieden. Das Aluminium wagte sich schon nach einigen Jahrzehnten in die Technik hinaus, von Napoleon III. gefördert, dem die militärische Nützlichkeit des leichten „Silbers aus Ton“ in die Augen stach. Doch mußte erst der breiter fließende elektrische Strom Elektrolysen in industriellem Maßstabe ermöglichen, ehe sich die Aluminium-Industrie entwickeln konnte, die heute in so glänzendem Siegeszug begriffen ist.

Auch dem Magnesium gelang es, sich, obschon in großem Abstande hinter dem Aluminium, eine angesehene Stellung in der Technik zu erobern.

Das Dritte aber, das Beryllium, blieb fast ein Jahrhundert bescheiden und kaum beachtet im wissenschaftlichen Vaterhause. Erst jetzt schickt es sich an, ebenfalls technische Betätigung zu suchen. Dies sei heute der Anlaß, das durchaus nicht etwa talentlose Leichtmetall einem weiteren Kreise vorzustellen.

Wenn das Beryllium hinter den beiden Brüdern zurückblieb, so hatte das seinen Grund hauptsächlich in den Schwierigkeiten der Darstellung. Wie bei fast allen Leichtmetallen sind die rein chemischen Gewinnungsverfahren auch bei ihm praktisch nicht zu brauchen, was noch kürzlich durch eingehende Untersuchungen von W. Kroll bestätigt wurde. Weder der alte Weg Wöhlers, noch die Reduktion des Oxyds mit Kohle oder Magnesium, noch Aluminothermie führen hier zum Ziele; die außerordentliche Sauerstoffaffinität des Berylliums, die Neigung zur Carbidbildung, die Empfindlichkeit gegenüber Luft und Wasser bei höherer Temperatur bilden die Hindernisse.

Doch auch die Elektrolyse stieß, anders als beim Aluminium und Magnesium, auf Schwierigkeiten, die vornehmlich durch den hohen Schmelzpunkt des Berylliums, fast 1300°, veranlaßt wurden. Was sich an älteren Vorschlägen für die elektrolytische Berylliumdarstellung findet (Grätz 1890, Warren 1895, Borchers 1895, Liebmann 1898), war praktisch wertlos oder erlangte überhaupt experimenteller Unterlagen. Bei der Nachprüfung der Vorschriften erhält man Silicium statt Beryllium, muß feststellen, daß das als Elektrolyt empfohlene Berylliumbromid den Strom überhaupt nicht leitet u. dgl. mehr. Daher ist es auch kein Wunder, daß die Angaben jener

Zeit über Schmelzpunkt, Härte, Leitfähigkeit des Metalls untereinander und von der Wahrheit weit abweichen.

So mußte noch Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie klagen: „Das Beryllium stellt wohl das am wenigsten bekannte und am mangelhaftesten studierte Glied in der Reihe der sogenannten typischen Elemente dar.“ Und doch verdient es wegen seiner besonderen Stellung im periodischen System vollste Aufmerksamkeit; es ist ein Metall von ausgesprochener Eigenart, die sich z. B. in manchen nichtmetallischen Zügen ausprägt.

Reines Beryllium gewann zum ersten Male 1898 Lebeau. Er elektrolysierte Beryllium-Natrium-Fluorid mit Graphitanode in einem Nickeltiegel, der zugleich die Kathode bildete. Hier schied sich das Metall in Flittern ab, deren Verästelungen der Elektrolyse durch Kurzschluß ein frühzeitiges Ende bereiteten. Auf dieselbe Weise stellten Fichter (1913) und Oesterheld (1916) Beryllium bei 600° dar und schmolzen die Flitter mit Mühe und Verlusten im Wolframofen zu 1 g schweren Klümpchen zusammen. Oesterheld untersuchte im Tammanschen Laboratorium auch schon einige berylliumarme Legierungen des Aluminiums, Eisens, Kupfers und Silbers.

Seitdem erst besitzt man genaue Kenntnis der wichtigsten physikalischen Konstanten des Metalls, des Schmelzpunkts 1285°, der Dichte 1,84, und weiß, daß das Element luftbeständig und daß seine elektrische Leitfähigkeit, über die das Schrifttum fabelhafte Angaben enthielt, ziemlich niedrig ist.

1919 setzten die Versuche ein, die von Hans Goldschmidt, Paul Praetorius, Otto Prieß und mir zur Verbesserung der Berylliumdarstellung gemacht wurden und über die ich schon auf unserer Stuttgarter Hauptversammlung 1921 kurz berichtete. Eine ausführliche Mitteilung erschien 1925 in den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft“. Wir sahen unser Ziel darin, die Elektrolyse des Berylliums bei so hoher Temperatur vorzunehmen, daß sich das Metall sogleich geschmolzen abschied und in einem Stück erhalten werden konnte. Dies erschien uns als die Voraussetzung für ein technisch anwendbares Verfahren. Nach planmäßiger Aufsuchung eines geeigneten, gut leitenden und wenig flüchtigen Elektrolyten — wir fanden ihn in einem Gemisch von Beryllium- und Barium-Fluorid — ließ sich die Elektrolyse im Graphittiegel mit einer wassergekühlten Eisenkathode trotz der bei Elektrolysen noch niemals angewendeten Temperatur von 1400° erstaunlich glatt durchführen. Bei 80 Volt Spannung genügte der Strom, um den Elektrolyten ohne weitere Wärmezufuhr flüssig zu halten; die Stromausbeute befriedigte; Störungen durch Anodeneffekt traten nicht auf. Schon nach wenigen Versuchen bekamen wir Berylliumstücke von 5 bis 10 g Gewicht.

Damit war die Grundlage für den Weiterbau über das Laboratoriumsmaß hinaus geschaffen. Zunächst nahm sich seiner eine „Beryllium-Studiengesellschaft“

an. Dann führten ihn Siemens & Halske fort, wobei sich Prof. Engelhardt, Dr. Jülich, Dr. Hellmut Fischer, Dr. Hosenfeld, Dr. Masing, Dr. Dahl und als auswärtiger Helfer Dr. Kröll in Luxemburg besonders beteiligten. Unter grundsätzlicher Beibehaltung unseres Verfahrens wurden wichtige Fortschritte erzielt: Ausarbeitung einer einfachen Darstellung der nötigen Salze; Durchführung der Elektrolyse in vergrößertem Maßstabe unter allmählichem Hochziehen der Kathode; Ersetzung des abgeschiedenen Berylliums durch Zugeben von Berylliumoxyfluorid; Wiedergewinnung der verdampfenden Salze; Reinigung des Rohberylliums durch Umschmelzen usw. Heute liefert die Elektrolyse über 1000 g schwere Berylliumstücke; die auf das angewandte Beryllium bezogene Ausbeute an Metall erreicht 95%; 98%iges Beryllium ist ohne Umstände zu gewinnen. Bei Beurteilung des Reinheitsgrades muß man berücksichtigen, daß das Beryllium von allen Metallen das kleinste Äquivalentgewicht hat, nämlich nur 4,5; beispielsweise bedeutet eine Beimengung von 0,1 Gewichtshundertsteln Eisen noch nicht 0,02 Atomhundertstel. Geht man von sorgfältigst gereinigten Stoffen aus, so bekommt man ein sehr reines Beryllium. Die Verunreinigungen bestanden dann nur in etwa 0,1% Eisen (aus dem Graphit des Tiegs) und in Spuren Kohlenstoff (als Carbid, wohl der Kohlensäure der Luft entstammend), wie sich beim Zersetzen des Metalls mit entgaster Salzsäure im Hochvakuum und Messen des hierbei entwickelten (Spuren Methan enthaltenden) Wasserstoffs ergab, dem zuverlässigsten und genauesten Analysenverfahren. Eine sehr einfache und empfindliche qualitative Reinheitsprobe hat man im Durchleuchten des Metalls mit Röntgenstrahlen. Beryllium ist für diese, seiner niedrigen Ordnungszahl 4 entsprechend, siebzehnmal durchlässiger als Aluminium; die kleinsten Verunreinigungen von Barium, Eisen, Aluminium, Schlacke geben sich daher durch Schatten sofort zu erkennen.

Jetzt ist auch in anderen Ländern die Teilnahme am Beryllium erwacht, besonders in den Vereinigten Staaten. Eine „Beryllium Corporation of America“ nahm sich dort des Metalls an. Man stellt es, wie es scheint („aus Patentrücksichten“ ist darüber noch nichts Näheres veröffentlicht), durch Elektrolyse von Beryllium-Natrium-Chlorid bei etwa 700° in Eisentiegeln dar und schmilzt das feinverteilte Metall nachträglich im Hochfrequenzofen in Graphittiegeln zusammen. Die Gewinnung des Berylliumchlorids geschieht „trocken“, also wohl aus dem Oxyd nach dem alten Oerstedtschen Verfahren mit Kohle und Chlor oder mittels Phosgen. Ob dieser Weg vorteilhafter ist als der unserige, wird die Zukunft erweisen. Die amerikanischen Preisberechnungen weichen von den deutschen nicht wesentlich ab. Vorteile, welche die niedrigere Elektrolystemperatur vielleicht bietet, dürften aufgewogen werden durch das nachträgliche Niederschmelzen des Rohprodukts und durch die umständlichere Darstellung der Elektrolytsalze. In dieser Hinsicht arbeitet unser Verfahren besonders günstig. Die Herstellung der Salze ist es, die im wesentlichen den Preis bestimmt; die eigentlichen Elektrolysekosten treten dagegen zurück.

Manchem wird wohl die Frage auf den Lippen schwelen: Wie steht es denn eigentlich mit dem Ausgangsmaterial? Gibt es überhaupt so viel Beryllium, daß man an eine Berylliumfabrikation größeren Ausmaßes denken kann?

Als natürlicher Rohstoff kommt nur der Beryll in Frage,  $3\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{SiO}_2$ , mit höchstens 5% Berylliumgehalt. Die anderen Berylliumminerale, der Chrysoberyll ( $\text{Be}[\text{AlO}_2]_2$ ), der Phenakit ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ) usw., sind bedeutungslos. Dies gilt auch von dem erst 1925 in Schweden entdeckten, wegen seiner korundgleichen Härte bemerkenswerten Berylliumoxyd (Brommelit).

Der Beryll, kristallisiert als Aquamarin und vor allem als Smaragd, ein so hochgeschätzter, schon im Altertum bekannter Edelstein (βήρυλλος, Ursprung von „Brille“), findet sich in roherer Form an vielen Stellen der Erde, z. B. in Canada, den Vereinigten Staaten, Brasilien, Norwegen, Spanien, England, im Ural, auch in Tirol und Deutschland (etwas größere Vorkommen im Bayerischen Wald, unbedeutende in Schlesien, Sachsen, Baden), manchmal in beträchtlichen Mengen, vorwiegend dichte Nester im Urgestein bildend, oft in Gestalt sechs-kantiger, basaltähnlicher Säulen, die in Spanien gelegentlich so groß sind, daß man sie für Hausschlüsse verwendet. Weil Beryllium kein Massenerzeugnis werden dürfte, ist Rohstoffmangel nicht zu befürchten. Unzweifelhaft wird man auch noch neue Berylliumlager entdecken, sobald der Anreiz zum Suchen wächst.

Die von Siemens & Halske technisch durchgebildete Aufarbeitung des Berylls führt sogleich zu den für die Elektrolyse benötigten Salzen. Einer sinternden Aufschließung mit Natriumfluorsilicat bei 600° bis 700° folgt Lösen des entstandenen Beryllium-Natrium-Fluorids in kaltem Wasser. Etwas Eisen, das mit in Lösung geht, fällt man durch Einblasen von Luft aus und kann nun die Lösung z. B. mit Ätzkalk behandeln, wobei ein Niederschlag von Berylliumhydroxyd und Calciumfluorid entsteht. Das Beryllium wird mit Flußsäure aufgenommen. Die Lösung gibt beim Eindampfen das schon lange bekannte Oxyfluorid  $5\text{BeF}_2$ ,  $2\text{BeO}$ , das, im Elektrolyten glatt löslich, bei der Elektrolyse die Hauptrolle spielt. Etwa 65% des im Beryll enthaltenen Berylliums werden so in Elektrolytsalz übergeführt, so daß sich schließlich die Endausbeute an metallischem Beryllium auf ungefähr 60% beläßt, wenn man sie auf den Beryll bezieht.

Mit der Verbesserung der Darstellung war die Möglichkeit gegeben, die praktische Verwendbarkeit des Berylliums nach vielen Richtungen zu prüfen.

Das reine Metall selbst wird wegen seines Preises und seiner die Bearbeitung erschwerenden Sprödigkeit als allgemeinerer Werkstoff kaum in Betracht kommen, so verlockend seine Leichtigkeit ist und so abenteuerliche Nachrichten über Beryllium-Flugzeuge u. dgl. schon in der amerikanischen Presse erschienen. Für vereinzelte Zwecke, z. B. für die Verwendung in Röntgenröhren, empfiehlt es sich durch seine bereits erwähnte außerordentliche Durchlässigkeit für kurzwellige Strahlen. Auch zeichnet es sich durch ein besonders hohes Reflexionsvermögen für ultraviolettes Licht aus.

In Amerika widmete man seine Aufmerksamkeit hauptsächlich den leichten Legierungen des Berylliums mit Aluminium (auch mit Zusätzen von Lithium). Beide Metalle mischen sich in allen Verhältnissen miteinander. Legierungen mit 30% Aluminium sind walzbar; auch solche mit 10% lassen noch einige Bearbeitung zu. Nach unseren Feststellungen ähneln die berylliumärmeren Aluminiumlegierungen dem Duralumin, ohne ihm gegenüber besondere Vorteile zu bieten; natürlich sind sie teurer.

Versuche, das Beryllium mit Magnesium zu legieren, blieben ergebnislos, weil Magnesium verdampft, ehe Beryllium schmilzt.

Dagegen ergibt die Zusetzung von wenigen Hundertsteln Beryllium zu Schwermetallen technisch wichtige Wirkungen, die in überraschenden Vergütungs- und Härtungsmöglichkeiten zum Ausdruck kommen. Diesen Erscheinungen ging man bei Siemens & Halske mit allen wissenschaftlichen Hilfsmitteln unserer Zeit nach, und es liegen bereits viele auch technisch wichtige Ergebnisse vor.

Am eingehendsten sind bisher die Beryllium-Kupfer-Legierungen untersucht. Kupfer nimmt eine gewisse Menge Beryllium in fester Lösung auf. Die „Beryllium-Bronzen“ entsprechen den Zinn- oder Aluminium-Bronzen an Beständigkeit, sind auch gut zu gießen und in der Kälte leicht zu bearbeiten, lassen sich aber durch eine thermische Vergütungsbehandlung härten. Bei 2 bis 3% Beryllium steigert sich die Härte auf das Fünffache der ursprünglichen (von 100 auf 400 bis 500 Brinell), die Streckgrenze auf das Siebenfache, die Bruch- und Biegefesteitk auf das Dreifache. Eine Legierung mit 6 bis 7% Beryllium zeigt die Brinellhärte 750, wie härtester Stahl. Im Vergleich mit den anderen Bronzen weisen die Berylliumbronzen die höchste elektrische Leitfähigkeit auf; sie sind leichter verformbar; ihre größere Härte und Festigkeit erlauben, sie unter Ersparung von Gewicht für hochbeanspruchte Konstruktionsteile zu verwenden. Man darf ihnen eine bedeutende technische Zukunft prophezeien. Schon heute werden aus ihnen mechanisch und chemisch besonders widerstandsfähige Federn hergestellt, z. B. Kontaktfedern für Motorbürstenhalter; sie zeichnen sich vor den bisher dafür gebrauchten Stoffen durch kleinere Ermüdbarkeit und vielfach verlängerte Lebensdauer aus<sup>1)</sup>. Auch für Federn von Flugzeugfahrgestellen, für die Verwendung im Schiffbau u. dgl. werden sich diese Bronzen vortrefflich eignen.

Von technischer Bedeutung sind auch ganz kleine Berylliumzusätze als Desoxydationsmittel beim Kupferguß. Hier handelt es sich darum, die niemals fehlenden Beimengungen von Oxyd und Sulfid unschädlich zu machen, die beim Gießen, wahrscheinlich infolge Bildung von Schwefeldioxyd, Gasentwicklung und dadurch Porigwerden und „Steigen“ des Gusses veranlassen. Das bisher beliebteste Desoxydationsmittel, einige hundertstel Prozent Phosphor, setzt die elektrische Leitfähigkeit stark herab. Dagegen hat man in der Verwendung von 0,01 bis 0,02% Beryllium, von dem ein Teil fast zwei Teile Sauerstoff bindet, ein mustergültiges Desoxydationsmittel für den Guß von „Leitfähigkeitskupfer“: Das hohe Leitvermögen bleibt bestehen; man erhält einen dichten, glatten und fehlerfreien Guß. Das Beryllium kommt dabei als Legierung von Kupfer mit 10% Beryllium zur Anwendung, wofür sich ein aluminiumhaltiges, billigeres Beryllium benutzen lässt. Das neue Desoxydationsverfahren ist auch wirtschaftlich vorteilhaft, weil die Kosten für das Beryllium durch die wegen der besseren Leitfähigkeit mögliche Verringerung des Querschnitts der Werkstücke aufgewogen werden.

Ähnliches Verhalten und ähnliche Vergütbarkeit wie Kupfer-Beryllium zeigen die Legierungen des Be-

<sup>1)</sup> Solche Federn waren z. B. nach 10 Millionen Biegebeanspruchungen noch unversehrt, während die äußerste Haltbarkeitsgrenze für Phosphorbronze in diesem Falle bei 1 Million liegt.

rylliums mit Nickel oder Kobalt sowie die Dreistoffsysteme Beryllium-Kupfer-Nickel, Beryllium-Kupfer-Zink, Beryllium-Kupfer-Aluminium.

In letzter Zeit wurden auch die Beryllium-Eisen-Legierungen untersucht. Die noch nicht abgeschlossenen Arbeiten lassen ebenfalls technische Anwendungsmöglichkeiten erwarten. Zum Beispiel weisen Legierungen von Eisen, Chrom, Nickel und Beryllium neben einer dem V2A-Stahl entsprechenden chemischen Widerstandsfähigkeit ausgezeichnete Härte und Festigkeit und hohe Elastizität auf.

Der Wissenschaft kommt es gleichfalls zugute, daß ihr jetzt metallisches Beryllium zur Verfügung steht. Die Belebung ihrer Anteilnahme am Beryllium drückt sich vorläufig besonders in einer großen Zahl analytischer Veröffentlichungen aus. Aber auch in präparativer Hinsicht bietet die Chemie des Berylliums ein dankbares, in manchen Bezirken noch jungfräuliches Arbeitsfeld. Uns selbst leistete das Metall letzthin gute Dienste bei unseren Untersuchungen über die Borwasserstoffe. Diese ließen sich bisher durch Zersetzen von Magnesiumborid mit Säure nur in Mischung mit Siliciumwasserstoffen erhalten, deren Abtrennung ein mühseliges, zeitraubendes und mit großen Verlusten verbundenes Unternehmen ist. Geht man statt vom Magnesiumborid von dem entsprechenden Berylliumborid aus, das sich aus Bortrioxyd und Beryllium leicht gewinnen läßt, so bekommt man ohne Schwierigkeit reinen, siliciumhydridfreien Borwasserstoff, eine wesentliche Erleichterung, die das ganze Gebiet der Borchemie zugänglicher macht.

Schließlich noch einige Angaben über Erzeugung und Preis des Berylliums. Im Augenblick wird die Berylliumdarstellung bei Siemens & Halske sozusagen in erweitertem Laboratoriumsmaßstab betrieben; das Gramm Beryllium muß, je nach der Reinheit, mit 1½ bis 6 Mark berechnet werden. In einigen Wochen kommt eine Anlage in Betrieb, die jährlich 1 t Beryllium herzustellen erlaubt. Der Preis wird sich dann mindestens auf 1 Mark je Gramm senken lassen. Bei steigender Erzeugung dürfte er bis in die Nähe des Silberpreises, d. h. etwa 100 Mark für das Kilogramm, zu bringen sein. Eine weitere Verbilligung wäre außer von der Ausdehnung des Berylliumverbrauches vor allem von wohlfeilerer Gewinnung der Elektrolytsalze zu erwarten. Diese bestimmt, wie schon erwähnt, den Berylliumpreis in erster Linie. Übrigens lassen sich gewisse Legierungen ohne den Umweg über das reine Beryllium herstellen.

Mein Bericht über das Beryllium konnte an dieser Stelle bloß ein flüchtiger sein. Wer genauere Angaben und ausführlichere Behandlung der hier gestreiften Fragen sucht, sei auf das stattliche „Beryllium-Heft“ der „Wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern“ verwiesen, das soeben erschien<sup>2)</sup>. Er wird darin vieles finden, was ich nicht erwähnen konnte.

Natürlich ist auch das Beryllium dem Schicksal derer nicht entgangen, die heute die Aufmerksamkeit der Öffentlichkeit auf sich ziehen: dem Gefilmtenwerden. In einem bei Siemens & Halske hergestellten „Beryllium-Film<sup>3)</sup>“ wird sich das ehrgeizige, tatendurstige Metall persönlich vorstellen.

[A. 78.]

<sup>2)</sup> Vgl. auch den Aufsatz von Dr. K. Jülich, Ztschr. angew. Chem. 40, 1160 [1927].

<sup>3)</sup> Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 570 [1929].