

198. Fr. Fichter und Kas. Jabłczynski:  
Über Beryllium-Metall.

(Eingegangen am 28. April 1913.)

Die Eigenschaften des metallischen Berylliums sind bis jetzt nur mangelhaft bekannt geworden. Man findet in der Literatur außerordentlich widersprüchliche Angaben. So soll der Schmelzpunkt nach Debray<sup>1)</sup> unterhalb desjenigen des Silbers liegen, während J. H. Pollock<sup>2)</sup> behauptet, daß das Metall sich verflüchtige, ohne zu schmelzen. Das spezifische Gewicht fanden Nilson und Pettersson<sup>3)</sup> zu 1.64, P. Lebeau<sup>4)</sup> zu 1.73 bei 15°, während T. S. Humpidge<sup>5)</sup> 1.85 und Debray 2.1 angeben. Geradezu märchenhaft lauten die Beschreibungen von der elektrischen Leitfähigkeit des Berylliums, welche weit größer als diejenige des Kupfers sein soll<sup>6)</sup>, oder von der Möglichkeit mechanischer Bearbeitung, durch welche Warren<sup>7)</sup> in den Stand gesetzt wurde, die verschiedensten Kunstgegenstände aus Beryllium für den Emir von Afghanistan herzustellen.

Wir haben es darum unternommen, reines Beryllium in geschmolzenem Zustand darzustellen, um einige seiner Eigenschaften an einem zuverlässigen Material zu ermitteln.

1. Die Elektrolyse geschmolzener Mischungen von Berylliumfluorid und Natriumfluorid.

P. Lebeau<sup>8)</sup> hat gezeigt, daß man durch Elektrolyse der geschmolzenen Doppelsalze  $\text{NaBeF}_3$  und  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  in einem als Kathode dienenden Nickeltiegel unter Verwendung eines Graphitstabes als Anode schön krystallisiertes Beryllium erhält, das durch Behandlung mit Wasser aus der zerkleinerten Schmelze isoliert werden kann. Bei genauer Befolgung dieser Vorschriften fanden wir einige Nachteile, insofern in Schmelzen der genannten Zusammensetzung sehr leicht der sogenannte »Anodeneffekt« auftritt, und insofern die Reinigung der vielfach verzweigten zackigen Berylliumkrystalle durch die Schwerlöslichkeit des Natriumfluorids erschwert wird. Viel bessere

<sup>1)</sup> A. ch. [3] 44, 5 [1855]; vermutlich war sein Präparat mit Aluminium verunreinigt, was die Angaben über das spezifische Gewicht, die Farbe, die Hämmerbarkeit usw. erklären würde.

<sup>2)</sup> Soc. 85, 603 [1904]. <sup>3)</sup> B. 11, 381, 906 [1878].

<sup>4)</sup> A. ch. [7] 16, 498 [1899]. <sup>5)</sup> Proc. Roy. Soc. London 39, 1 [1885].

<sup>6)</sup> L. Liebmann, D. R.-P. 94507; R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze I, 45; Ch. Z. 20, Repert. 82 [1896].

<sup>7)</sup> Chem. N. 72, 311 [1895]; Jahrb. d. Elektrochem. 2, 141 [1896].

<sup>8)</sup> C. r. 126, 744 [1898]; A. ch. [7] 16, 457 [1899].

Resultate erzielten wir bei Verwendung von Schmelzen, die nur 1 Mol.  $\text{NaFl}$  auf 2 Mol.  $\text{BeFl}_2$  enthielten.

Zur Gewinnung der Mischung wurden die berechneten Mengen von Berylliumcarbonat oder Berylliumhydroxyd und Natriumcarbonat in konzentrierter Flußsäure gelöst, die Lösung in der Platinschale auf freiem Feuer abgedampft und schließlich vor dem Gebläse geschmolzen. Die Schmelze ist trübe und nach dem Erstarren porzellanartig, während  $\text{NaBeFl}_3$  eine klare Schmelze gibt; sie läßt sich sehr leicht pulvern und ist außerordentlich leicht löslich.

Etwa 50 g der Salzmischung wurden in einem Nickeltiegel von 150 ccm Inhalt, der in der runden Öffnung eines großen Blechtellers (zur Abhaltung der Flammengase) steckte, mit dem Dreibrenner geschmolzen und nach Einsenken eines Kohlenstabs von 30 mm Durchmesser mit einer Stromstärke von 7–10 Amp. elektrolysiert, wobei zwischen den Elektroden eine Spannung von durchschnittlich 15 Volt herrschte. Die Temperatur der Schmelze ist von der Stromwärme und von der äußeren Heizung bedingt, und man muß letztere so regulieren, daß keine Überhitzung der Tiegelwand eintritt; wenn man zu hoch erhitzt, so bildet sich eine Beryllium-Nickel-Legierung von niedrigem Schmelzpunkt, und der Tiegel wird durchlöchert. Hr. stud. phil. G. Ostertag fand in einer Probe eines durchgeschmolzenen Tiegels 71.39 % Nickel und 27.41 % Beryllium, was ziemlich genau mit der Zusammensetzung  $\text{Ni}_2\text{Be}_5$  (ber. 72.07 % Ni, 26.93 % Be) übereinstimmt).

Die Stromverhältnisse bei der Elektrolyse blieben fast  $2\frac{1}{2}$  Stdn. lang konstant, erst gegen Ende trat zuerst vereinzelt und nur kurze Zeit, dann immer häufiger und anhaltender der Anodeneffekt auf, wobei die Spannung bis auf 60 Volt stieg und die Stromstärke auf 2–3 Amp. fiel; der Versuch wurde dann abgebrochen. Die Schmelze wurde noch heiß mit einem Platinspatel herausgenommen, nach dem Erkalten fein gepulvert und in kleinen Portionen in viel Wasser (1–2 l) eingetragen. Die Salze lösen sich fast augenblicklich, das Metall fällt zu Boden und die auftretende saure Reaktion der Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak und durch häufige Erneuerung des Wassers unschädlich gemacht. Man erhält 1.2 g schön krystallisiertes Beryllium, was einer Stromausbeute von 33 % (kontrolliert durch das Kupfercoulombmeter) entspricht. Die günstige Wirkung der Herabsetzung des Natriumfluorid-Gehaltes in der Schmelze erinnert an die sehr ähnlichen Beobachtungen von P. P. Fedotieff und Wl. Iljinskij<sup>1)</sup> bei der elektrolytischen Darstellung von Aluminium.

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 80, 113 [1913].

## 2. Die Reinigung des krystallisierten Berylliums.

Bei mikroskopischer Prüfung findet man zwischen den Zacken der Berylliumkrystallchen häufig weiße Partikelchen eingeklemmt, die aus Berylliumoxyd (durch Hydrolyse der Schmelze gebildet) bestehen und durch die Behandlung mit Wasser nicht zu entfernen sind. In der Tat enthielt auch die beste Probe nach der gasvolumetrischen Analyse nur 92.4 % Berylliummetall. Es gelingt aber durch einen mechanischen Prozeß leicht, die Verunreinigung fast vollständig zu entfernen, indem die geringe Dichte des Metalls ausgenutzt wird. Das spezifische Gewicht des Berylliumoxyds beträgt nach den Angaben der verschiedenen Autoren rund 3, das des Berylliummetalls nach unseren eigenen Bestimmungen nur 1.842. In der Tat konnten wir durch wiederholtes Zentrifugieren der krystallisierten Präparate in einer Mischung von Äthylenbromid und Alkohol, die auf ein spez. Gewicht von 1.95 eingestellt war, die Verunreinigungen in Form eines Niederschlages ausscheiden, während die gereinigten Krystallchen oben schwammen. Sie wurden abgehoben, mit Alkohol, dann mit Wasser und schließlich wieder mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet; sie erwiesen sich unter dem Mikroskop als frei von weißen Partikeln und besaßen laut gasvolumetrischer Analyse einen Gehalt von 98 % Metall. Auch schlechtere Rohmetallpräparate mit nur 73 % Metall lassen sich durch Zentrifugieren auf 96 % anreichern.

## 3. Das Zusammenschmelzen des Berylliums.

Es wird von allen bisherigen Beobachtern übereinstimmend angegeben, daß Beryllium bei gewöhnlicher Temperatur weder an trockner Luft, noch in Wasser, selbst nicht in siedendem Wasser verändert werde; ja G. W. A. Kahlbaum und E. Sturm<sup>1)</sup> sagen von ihm: »Vermöge seiner Unangreifbarkeit dürfte es zu den alleradelsten Metallen gehören.« Aber die scheinbare Unangreifbarkeit von Metallen, die gemäß ihrer Stellung im periodischen System leicht oxydierbar sein sollten, ist bedingt durch die Bildung festhaftender unlöslicher Oxydschichten, wie dies ja vom Magnesium, vom Zink, vom Aluminium usw. zur Genüge bekannt ist. Offenbar verhält sich Beryllium durchaus analog, denn es gelang uns nicht, das Krystallpulver direkt zum Zusammenschmelzen zu bringen, weil jedes Partikelchen in seiner Oxydhaut eingeschlossen bleibt, deren Durchbrechung durch das geringe spezifische Gewicht des Metalles noch erschwert wird. Dieses Verhalten erinnert an den hübschen Versuch des Schmelzens von Aluminiumdraht in seiner Oxydhülle durch elektrische Erhitzung<sup>2)</sup>.

Wir preßten nun aus dem Krystallpulver kleine Zylinderchen von 16 mm Länge, 6 mm Durchmesser und 0.8 g Gewicht; beim Zu-

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 46, 237 [1905].

<sup>2)</sup> W. v. Bolton, Z. El. Ch. 14, 766 [1908]; Fr. Fichter, Z. El. Ch. 15, 122 [1909].

sammenpressen wird die Oberfläche der sich schiebenden und reibenden Kräckelchen blank gescheuert und von der Oxydäute befreit. Wir erhitzten das gepreßte Beryllium in einem elektrischen Wolframrohr-Vakuum-Ofen, der nach dem von H. v. Wartenberg<sup>1)</sup> angegebenen ausgezeichneten Prinzip der Kurzschlußheizung eines gepreßten Wolframrohres gebaut war, aber wesentlich größere Dimensionen besaß; er wird an anderer Stelle beschrieben und abgebildet werden. Der Kessel des Vakuumofens wurde durch Wasserstoffspülung von Luft befreit und der Ofen schließlich bei einem Wasserstoffdruck von 11–15 mm Quecksilber in Betrieb gesetzt.

Wasserstoff reagiert nicht mit Beryllium; die gegenteiligen Beobachtungen von Cl. Winkler<sup>2)</sup> sind um so unwahrscheinlicher, als Lebeau<sup>3)</sup> nachgewiesen hat, daß Berylliumoxyd durch Magnesium gar nicht reduziert wird. Wir haben auch bei direktem Erhitzen von Berylliumkräckelchen im Wasserstoffstrom auf über 1000° keinerlei Veränderung beobachten können. Selbstverständlich wurden alle Vorkehrungen getroffen, um bei den Schmelzversuchen jede Spur von Sauerstoff oder von Wasserdampf aus der Ofenatmosphäre fernzuhalten.

Wenn man nun unter Kontrolle der Temperatur mittels des Wanner-Pyrometers die Wolframröhre mit dem Magnesiaschiffchen, in welchem das gepreßte Berylliumzylinderchen liegt, langsam anheizt, so gelingt es leicht, bei 1400–1500° einen Regulus zu erhalten, der gewöhnlich aus dem Zylinderchen heraustritt, während der Rest des oxydhaltigen Berylliums in der ursprünglichen Gestalt zurückbleibt. Der Regulus ist 0.3–0.4 g schwer, und jedes von uns erhaltene Stück besaß eine trichterförmige Höhlung, die offenbar beim Erstarren infolge der Kontraktion entsteht und sich bis tief in das Kugelchen hineinzieht. Ein Versuch, vier Reguli bei 1600° zu einem einzigen zu vereinigen, mißlang, weil offenbar wieder die Oxydäute ein unüberwindliches Hindernis bildete.

#### 4. Der Schmelzpunkt des Berylliums.

Der Schmelzpunkt des Berylliums liegt indes wesentlich tiefer als 1500°; die Überhitzung ist nur notwendig, wenn es sich darum handelt, aus den Preßkörpern größere Reguli herauszuschmelzen. Zur Bestimmung des Schmelzpunkts verwendeten wir kleinere Zylinderchen von etwa 4 mm Länge und 3 mm Durchmesser, die ein spezifisches Gewicht von 1.23 besaßen. Ein derartiges Zylinderchen kam auf eine kleine Magnesiaplatte in eine vorne offne, kurze Magnesiaröhre und wurde so in die Wolframröhre gelegt, daß man mit dem

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 15, 866 [1909].

<sup>2)</sup> B. 24, 1972 [1891].

<sup>3)</sup> A. ch. [7] 16, 476 [1899].

Wanner-Pyrometer die Grundfläche des Zylinderchens und die dahinter liegende Wand des Magnesiarohres anvisieren konnte. Dann wurde das Ganze unter sehr langsamem Anheizen auf eine bestimmte, dem Schmelzpunkt nahe, aber darunter oder darüber liegende Temperatur gebracht und 5—7 Minuten lang darauf erhalten. Nach dem Erkalten und Auseinandernehmen des Vakuumofens wurde das Zylinderchen genau auf Anzeichen von Schmelzung untersucht. Eine Versuchsreihe ergab so:

- Temperatur<sup>1)</sup> 1240° nicht geschmolzen,
- » 1261° nicht geschmolzen,
- » 1280° im Innern des Zylinders geschmolzen,
- » 1295° der geschmolzene Regulus floß aus dem Zylinder heraus,
- » 1300° geschmolzener Regulus.

Wir dürfen demnach als Schmelzpunkt des Berylliums annehmen  $1280^\circ \pm 20^\circ$ .

Versuche, den Schmelzpunkt durch Umschmelzen eines kompakten Stückes zu beobachten, schlugen fehl, weil die unvermeidliche Haut jede Formveränderung verhindert. Selbst bei  $1900^\circ$  blieb ein Regulus scheinbar unverändert; wir dürfen aber aus diesem Versuch, da keinerlei Anzeichen einer Verdampfung auftrat, den Schluß ziehen, daß der Siedepunkt des Berylliums über  $1900^\circ$  liegt. Aluminium ließ sich in unserem Ofen bei etwa  $1900^\circ$  flott destillieren und gab ein prächtig krystallisiertes Sublimat.

Wir haben endlich probiert, ein Berylliumstäbchen, in horizontaler Lage an einem Ende festzuhalten, im Vakuumofen zu erhitzen und durch seine Durchbiegung den Schmelzpunkt zu ermitteln. Aber die Oxydhaut und das geringe spezifische Gewicht des Metalls bewirkten, daß nur unsichere, meist viel zu hohe Werte erhalten wurden.

### 5. Die Eigenschaften des geschmolzenen Berylliums.

Die erhaltenen Reguli wurden mit der Feile sorgfältig auf ihrer ganzen Oberfläche, auch im Innern der Höhlung, gereinigt. Das Metall ist sehr hart, ritzt Glas und wird von der Feile nur schwer angegriffen. Die Farbe des frisch gefeilten Metalls ist stahlgrau wie diejenige der Krystalle (nicht silberweiß, wie Debray angibt).

Das spezifische Gewicht wurde zuerst bestimmt, um für diese Messung den gesamten Vorrat verwenden zu können. Die vier Reguli wurden so lange mit der Feile gereinigt und der Bestimmung des spezifischen Gewichtes im Pyknometer unterworfen, bis die gefundenen

<sup>1)</sup> Die Beobachtung mit dem Wanner-Pyrometer erfolgte durch zwei Spiegelglasscheiben und eine dazwischen liegende Kühlwasserschicht; es ist darum an den direkten Ablesungen eine Korrektur anzubringen, die wir in dem hier in Betracht kommenden Temperaturbereich zu  $40^\circ$  ermittelten. Die obigen Zahlen repräsentieren korrigierte Temperaturen.

Werte nicht mehr niedriger wurden. Wir machten nämlich die Beobachtung, daß das Metall nach Berührung mit Wasser, namentlich mit warmem, immer ein etwas höheres spezifisches Gewicht aufwies, offenbar infolge der oberflächlichen Bildung von Oxyd.

Das gereinigte Metall wurde in ausgekochten Alkohol gelegt, im Exsiccator getrocknet und dann gewogen. Hierauf kam es wieder in kalten, ausgekochten Alkohol, von da in kaltes, ausgekochtes Wasser und schließlich ins Pyknometer und wurde darin gewogen. Wir geben die endgültigen Werte der ganzen Versuchsreihe.

I. 1.2447 g Sbst. verdrängten im Pyknometer bei 20° 0.6762 g Wasser.

II. Das nochmals gereinigte Metall wog noch 1.2414 g und verdrängte im Pyknometer bei 20° 0.6732 g Wasser.

$d_{20}^{20}$ . I. 1.841. II. 1.844.

Mittel 1.842.

Das Atomvolum berechnet sich demnach zu 4.94.

Zu den Analysen diente einer der vier Reguli.

a) Gasvolumetrisch. Ein kurzes Glasrohr war mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen verschlossen, mit Tropftrichterchen und capillarem Gasableitungsrohr versehen und mit einer Bunte-Bürette verbunden. In das Glasrohr kam das zerkleinerte Beryllium, in den Tropftrichter genau 5 ccm ausgekochte, mäßig verdünnte Salzsäure, die man langsam, aber vollständig einfießen läßt: die entwickelte Gasmenge wurde um 5 ccm vermindert.

I. 0.0323 g Beryllium gaben 89.45 ccm feuchten H<sub>2</sub> bei 20° und 747.5 mm Druck.

II. 0.0275 g Beryllium gaben 77.06 ccm feuchten H<sub>2</sub> bei 20° und 747.0 mm Druck.

Gef. Beryllium I. 100.1, II. 101.2.

b) Gravimetrisch. Das zerkleinerte Metall wurde mit mäßig verdünnter Salzsäure kalt übergossen und nach mehrstündigem Stehen von einem fast unsichtbaren Hauch eines ungelösten Rückstandes abfiltriert. Im Filtrat wurde durch mehrfaches Abdampfen die Salzsäure durch Salpetersäure ersetzt, die Lösung dann mit verdünntem Ammoniak in geringem Überschuß gefällt und der voluminöse Niederschlag durch einstündiges Digerieren auf dem Wasserbad dichter gemacht. Nach dem Abfiltrieren wurde mit ammoniumnitrat-haltigem Waschwasser ausgewaschen, und der Niederschlag nach dem Veraschen im Platintiegel durch oft wiederholtes Glühen zur Gewichtskonstanz gebracht.

I. 0.1164 g Be gaben 0.3226 g BeO. — II. 0.1175 g Be gaben 0.3246 g BeO.

Gef. Be I. 100.48, II. 100.17.

Die Härte des geschmolzenen Berylliums liegt nach der Mohs-schen Skala zwischen 6 und 7.

Duktilität ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu beobachten; das Metall ist spröde und zerfällt beim Hämmern. Bei höherer Tem-

peratur wird es duktil. Ein Berylliumregulus wurde zwischen zwei Gußstahlstücke gelegt, das Ganze rasch auf Rotglut erhitzt und nun im Schraubstock zusammengepreßt, wodurch ein flaches Berylliumstück entstand, das seine Form in die Stahlflächen eingeprägt hatte. Aus dem flachen Stück wurden zwei runde Stäbchen herausgeschnitten.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde an einem dieser runden Stäbchen bestimmt, das bei 11.15 mm Länge ein Gewicht von 0.0637 g und demnach einen Querschnitt von 3.096 qmm besaß. Das Stäbchen wurde zwischen zwei sorgfältig gereinigten Kupferbändern eingepreßt und sein Widerstand mit Hilfe der Anordnung von A. Matthiesen und Hockin bei 20° gemessen. Das Mittel aus einer Reihe von Bestimmungen ergab als Widerstand des Stäbchens 0.000665  $\Omega$ ; daraus berechnet sich der spezifische Widerstand für 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt zu 18.47  $\Omega$  bei 20°, oder die Leitfähigkeit des Zentimeterwürfels zu  $5.41 \times 10^4$  reziproken Ohm. Sie beträgt also rund ein Zwölftel von der Leitfähigkeit des Kupfers bei derselben Temperatur.

Zur genauen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit reichte unser Material nicht aus. Doch konnten wir in einem Handversuch feststellen, daß auch in dieser Beziehung das Beryllium dem Kupfer weit nachsteht.

Die chemische Angreifbarkeit des geschmolzenen Berylliums durch Wasser, Säuren und Alkalien fanden wir im allgemeinen in Übereinstimmung mit den Literaturangaben; doch möchten wir nochmals hervorheben, daß die Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasser nur durch eine Oxydhaut bedingt ist. Ein frisch abgefeiltes Berylliumstückchen überzieht sich in ausgekochtem Wasser nach einigen Stunden mit Gasblaschen und büßt an Glanz merklich ein; gleichzeitig steigt das spezifische Gewicht auf 1.85 und mehr.

Beim Vergleich von Magnesium, Beryllium und Aluminium ergibt sich mit 0.01-*n*. Salz- oder Schwefelsäure eine abnehmende Angreifbarkeit in der genannten Reihenfolge. Mit dem Aluminium teilt das Beryllium die Unempfindlichkeit gegenüber kalter, konzentrierter Salpetersäure (1.4), in der auch ein frisch gereinigtes Stück keinen sichtbaren Angriff erleidet. Wird es dann in 0.1-*n*. Schwefelsäure gebracht, so bleibt es noch einige Zeit unangegriffen. In kalter 2-*n*. Salpetersäure tritt am Anfang deutliche Gasentwicklung auf, die aber bald nachläßt. Heiße konzentrierte oder verdünnte Salpetersäure lösen sofort.

Als Anode in einer Natrium-Ammoniumphosphat-Lösung zeigt Beryllium genau wie Aluminium eine ausgesprochene Ventilwirkung, während es sich als Kathode normal verhält.

Alkalien greifen kompaktes Beryllium weniger energisch an, als man nach den Literaturangaben erwarten sollte. 10-prozentige Kalii-

lauge, die Aluminiumdraht in der Kälte löst, gibt mit Beryllium erst in der Wärme Gasentwicklung; 50-prozentige Kalilauge löst schon in der Kälte.

### 6. Vergleich des Berylliums mit den ihm nahestehenden Metallen.

Wir stellen zum Schluß die von uns ermittelten physikalischen Konstanten des Berylliums tabellarisch mit den Eigenschaften der Elemente zusammen, die ihm im periodischen System nahe stehen. Die Zahlenwerte für die anderen Elemente sind meist den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth<sup>1)</sup> entnommen.

	Li	Be	B
d	0.534	1.842	2.45
Schmp.	179°	1280°	{2000° <sup>2)</sup>
Sdp.	>1400°	>1900°	{-2500°
elektr. Leitf.	$11.2 \times 10^4$ (0°)	$5.41 \times 10^4$ (20°)	$0.6 \times 10^{-6}$ (0°) <sup>3)</sup>
Härte	0.6	6-7	9.5
	Na	Mg	Al
d	0.97	1.74	2.70
Schmp.	97.5°	650.9°	658°
Sdp.	877.5°	1120°	1800°
elektr. Leitf.	$23.3 \times 10^4$ (0°)	$23.2 \times 10^4$ (0°)	$38.2 \times 10^4$ (0°)
Härte	0.4	2.0	2.9

Wie man sieht, fügt sich das Beryllium recht gut zwischen seine Nachbarelemente ein und bildet ein Bindeglied zwischen Lithium und Bor.

Basel, Anorganische Abteilung der Chem. Anstalt, April 1913.

<sup>1)</sup> IV. Aufl. 1912.

<sup>2)</sup> E. Weintraub, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **16**, 165 [1909].

<sup>3)</sup> E. Weintraub, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **21**, 52 [1912].