

# BERYLLIUM ÉS ALUMINIUM

KETTŐS SÓK.

KÖZLI

WELKOW SÁNDOR.

---

(Előadatott a III. osztály ülésén 1874. május 11.)

---

B U D A P E S T,

EGGENBERGER-FÉLE AKAD. KÖNYVKERESKEDÉS.

(HOFFMANN és MOLNÁR.)

1874.

Budapest 1874. Nyomatott az Athenaeum nyomdájában.

## Beryllium és Aluminium-kettős sók.

Közi WELKOW SÁNDOR.

(Előadatott a III. osztály ülésén 1874. május 11.)

Általánosan ismeretes, hogy a mai vegytan az elemek paránysúlyainak meghatározására három utat állapított meg. Egy és ugyanazon testre a három módszert csak ritka esetben lehetséges alkalmazni; minek oka részint abban áll, hogy a kérdéses elemet nem vagyunk képesek azon bizonyos alakba hozni, melyet a meghatározott kísérleti módszer megkíván, részint pedig abban, hogy a szabály gyakran cserben hagy, az észlelt eredmény nem hódolván a törvénynek, — mint ez a nem ritkán előforduló, ugynevezett abnorm eseteknél látható.

Legutóbbi években néhány vegyész foglalkozott a *beryllium* vegyi természetének tanulmányozásával; remélve új vegyületek előállítása által a keresett czélt elérhetni és az *egyalakúság* (isomorphie) szabálya segítségével a *beryllium paránysúlyát* megállapíthatni. Az eredmény nem felelt meg a várakozásnak; a *beryllium* paránysúlyát eddig nem ismerjük, ép oly kevésbé tudjuk, hogy a *berylliuméleg* képlete  $\text{BeO}$  vagy  $\text{Be}_2\text{O}_3$  által fejeztessék ki.

Az elmúlt évben, *Ludwig* tanár ur szívésségéből nagyobb mennyiségű *Beryll* ásvány jutott kezem közé, melyhől igen fáradságos uton vegytiszta szénsavas Berylliumot nyertem. Minő fáradsággal járt az egész műtét, megérthető ha felemlitem, hogy 30 font ásványt kezeltem fluorkönenynyel. Czelóm volt új beryllium vegyületek előállításával foglalkozni, leginkább pedig e sajtáságos fémnek *fajmelegét* meghatározhatni.

E télen mindent előkészítettem, hogy a Bunsen-féle jégcalorimeterrel a beryllium fajmelegét megállapíthassam; azonban oly nagy volt a hőhiány e télen, hogy a mütétek a jégcalorimeterrel lehetlenek voltak.

Másrészt: zről kísérleteim némi sikerre vezettek, melyet ezuttal van szerencsém a nagytekintetű m. tud. akadémia elé terjeszteni. Lényegesnek tartám a kérdés végleges eldöntését: vajon a beryllium az aluminium csoportjába sorozandó-e, és vajon minő vegyi jellemet mutat e két elem megfelelő vegyületeikben; a mit összehasonlító észleletek alapján legjobban véltem elérhetni.

### Beryllium-platinchlorid.

E vegyületet két évvel ezelőtt Thomsen állította elő legelőször; később Marignac is tanulmányozta. E két vegyész egymástól eltérő nézetben volt annak összetételét illetőleg; a miért jónak láttam a beryllium-platinchloridot ujjalag előállítani és vegyi szerkezetét megállapítva, további czélomnak felhasználni.

A *beryllium-platinchlorid* képződik, ha *berylliumchloridot* és *platinchloridot* összehozunk tömény oldatokban; kénsav felett üvegburában elpárologtatva a folyadékot, szépen kifejedött sárga jegeczek válnak ki. E jeg eczek nedves levegön szétfolynak, száraz levegőben hosszú ideig eltarthatók, a nélkül hogy jegeczvizöket elveszitenék. 100°-ra hevítve jegeczvizet veszítenek, 100°-tól—150°-ig hevítve semmi változást nem szenvednek; 150°-on túl ismét víz megy el, egyidejüleg az egész vegyület fölbomlik.

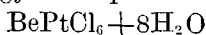
E sónak mennyileges összetételét megismerni, legegyszerűbb elemzési módszerek segítségével iparkodtam, mely módszert az alantabb leirt Platin és Palladium vegyületeknél is alkalmazván, ennél fogva nem tartom feleslegesnek leírni az eljárást. A pontosan lemért vegyületet vizben földoldottam és mindaddig hidrogengázt vezettem bele, míg a tökéletesen reducált platin kivált és viltiszta lett a folyadék. Most elválasztottam a platint a folyadéktól szürle segítségével és mértem; a folyadékban meghatároztam a chlor mennyiségét; az oldatban maradt berylliumchloridot bepárologtattam szá-

razra, ismételve légenysavval kezelvén, lemért tégelyben izzítottam, és a berylliumot, az ekként nyert berylliuméleg mennyiségéből következtettem. A jegecvizet nem lehet meghatározni a só egyszerű hevítése által; mint fentebb említettem: az egész vegyület fölbomlik magasabb hőfoknál. Következőleg kellett eljárni: az elemzendő testet kis porcellán csónakba mértem, és evvel együtt úgynevezett égető csőbe (Verbrennungs-Rohr) hoztam, melyben hosszú réteg chromsavas ólom volt, e csővel ekként izzítván, az egész mütét folyamában jól szárított levegőt vezettem át, — a képződött vizgőzt chlorcalcium csőben fogtam fel.

Az elemzés eredménye következő:

	I.	II.
Be =	1.98	— 1.69
Pt =	34.36	— 34.38
Cl =	37.10	— 37.12
H <sub>2</sub> O =	25.63	—

melynek alapján e vegyület képlete:



(Be=9.4). Százalékos összetétele e képletnek, számítva:

Be	9.4	=	1.66
Pt	197.4	=	35.02
Cl <sub>6</sub>	213.	=	37.77
8H <sub>2</sub> O	144	=	25.55.
			100.00.

A beryllium-platinchlorid vízben és borszeszben könnyen föloldódik; aetherben oldhatlan. 100°-ra hevítve összes jegecvizének csak *felét* veszíti el, 150°-ig nem változik, 150°-on túl hevítve víz és sósav illan el. Megállapítottam két kísérlet által, hogy e vegyület 150°-ig hevítve súlyából vesztett első ízben 12.90 — másod ízben 12.98 százalékot; ezen súlyvesztéség 4 tömecs jegecviznek felel meg. Bonsdorff (Pogg. Ann. Bd. XVII. 250.) is észlelte, hogy a baryum és magnesium platinchlorid, szinte képesek jegecvizöket magasabb hőfoknál visszatartani.

A jegeczteni viszonyokat Rumpf ur volt szíves megvizsgálni, a következő eredményt adta át:

»A beryllium-platinchlorid jegeczzei sötét sárga színű,

alacsony nyolczoldalú hasábok, melyek a *négyszögű* rendszerbe tartoznak. Az egyének szélessége 1—4 m.m., magassága  $\frac{1}{4}$ —1 m.m.; következő lapok által határozvák:  $\infty P(001)$ ,  $\infty P(110)$  és  $\infty P(100)$ . Más lapok nem találtatván, elmaradt a szögmérés. A Nörreberg-féle készülékben tisztán látható, hogy a jegeczek egy optikai tengelyűek, negatív jellemmel. «

Bonsdorff (a fentebb említett értekezésben) a platin-kettős sóknak egész sorát állította elő, melyek közül a calcium és strontium platinchloridot emlitem meg, mint 8 *tömeccs* vízzel jegeczedő testeket. E két vegyületet előállítottam, azon reményben, hogy a beryllium platinchloriddal *egyalakúságot* (isomorphismus) fogok észlelhetni, de siker nélkül.

#### Alumínium-platinchlorid.

‡ Fém *aluminiumot* sósavban föloldva, ahhoz *platinchloridot* adtam egyenértékű mennyiségben. E tömény oldatban, néhány napig tartó elpárolgás után kénsav felett, igen szépen kifejlődött, majdnem  $\frac{1}{2}$  hüvelyknyi hosszúságu, narancs színű, hasábalakú jegeczek váltak ki.

A jegeczteni viszonyok meghatározására Schrauf urat kértem fel, ő a legnagyobb készséggel vállalkozott erre és következő eredményt adott át:

Észlelt lapok:  $a(100)$  —  $B(010)$  —  $M(100)$  —  $N(210)$  —  $R(310)$  —  $m(1\bar{1}0)$  —  $n(2\bar{1}0)$  —  $r(310)$  —  $d(101)$  —  $\tau(112)$  —  $\pi(323)$  —  $\sigma(3\bar{1}1)$ .

Parameter viszony =  $a : b : c = 1 : 0.6418 : 0.5373$ .

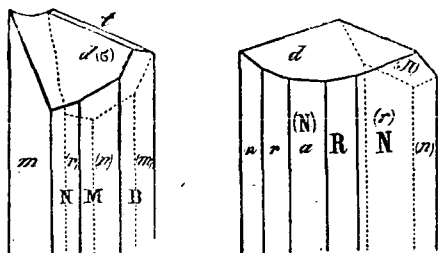
$$\xi = 92^\circ$$

$$\eta = 91^\circ 35'$$

$$\zeta = 90^\circ 50'$$

Jegeczrendszer: *háromhajlásu*.

A test vízszívós (hygroskopisch) természeténél fogva a szögmérések pontossága  $1^\circ$  közt ingadoz. Az NR m d kiválóan uralkodó lapok. Egyike az optikai fő lengési tengelyeknek (Hauptschwingungsaxe) közel egyirányu Z jegecztengetelyyel, azaz egyirányu a vertical hasáb élével.



Normál szögletek, számítva:

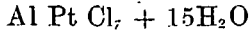
$aB = 89^{\circ}7'$	$nd = 68^{\circ}27'$
$a(\bar{1}01) = 63^{\circ}$	$M\pi = 79^{\circ}56'$
$B\sigma = 66^{\circ}47'$	$m\tau = 65^{\circ}35'$
$B\pi = 62^{\circ}26'$	$m\sigma = 41^{\circ}8'$
$B\tau = 69^{\circ}45'$	$aM = 56^{\circ}41'$
$aR = 27^{\circ}15'$	$am = 58^{\circ}$
$ar = 27^{\circ}42'$	$Md = 72^{\circ}48'$
$Rd = 63^{\circ}9'$	$md = 76^{\circ}24'$
$rd = 65^{\circ}3'$	$r\pi = 55^{\circ}26'$
$d\pi = 59^{\circ}31'$	$r\tau = 69^{\circ}25'$
$d\tau = 45^{\circ}32'$	$n\sigma = 31^{\circ}8'$
$d\sigma = 86^{\circ}38'$	$ad = 60^{\circ}30'$
$aN = 37^{\circ}40'$	$Bd = 87^{\circ}52'$
$an = 38^{\circ}20'$	$BM = 32^{\circ}26'$
$Nd = 65^{\circ}54'$	$MN = 19^{\circ}1'$
	$nr = 10^{\circ}38'$

Az  $r d \tau \pi$  lapok, megközelítőleg  $\sigma$  is egy övben (zone) fekszenek.

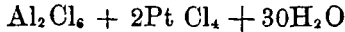
A jegeczek vízszivők (hygroskopisch), de száraz levegőben tartva nem változnak. Az elemzés a már leírt módon eszközöltetett és következő számokat adott:

Al = 3.95
Pt = 26.29
Cl = 33.33
H <sub>2</sub> O = 36.58

E számok következő képlet felállítására vezettek:



vagy



E képlet százalékos összetétele:

$\text{Al}_2$ .	54.8	=	3.68
$\text{Pt}_2$ .	396	=	26.62
$\text{Cl}_{14}$ .	497	=	33.40
$30\text{H}_2\text{O}$ .	540	=	36.30
			100.00

Vizben és borszeszben az aluminium-platinchlorid könnyen föloldódik, de vízmentes aetherben oldhatlan. Már  $52^\circ$ -nál megolvad és megszilárdul ugyanazon hőfoknál.  $120^\circ$ -ra hevítve, 29.12 százalék jegecviz illant el, a mi 24 tömecsnek felel meg; a visszamaradt 6 tömecs  $200^\circ$ -nál hajtható el egyuttal az egész vegyület fölhomlik. Platin és aluminium hydroxyd kiválnak, hydrogen gáz fejlődése mellett, ha horgany lemezt mártunk az aluminium-platinchlorid oldatába.

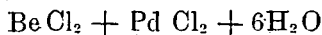
#### Beryllium-palladiumchlorür.

*Berylliumchlorid* és *palladiumchlorür*t összeöntve tömény oldatokban, kénsav fölött bepárologtattam; már néhány nap mulva négyszögletes tábla alaku jegeczek képződtek. E sötétbarna jegeczek alakját szabatosan megállapítani lehetlen volt, annyira vízszivós (hygroskopisch) e vegyület. Elég fáradással járt, alkalmas anyagot szerezni az elemzésre, miután a jegeczek lépcsőzetesen összenöttek és egyes rétegekben anyalúgot berekesztettek. Többszöri átjegeczítés által, végre elemzhető jegeczeket kaptam; az eljárás mód általában ugyanaz volt, melyet a föntebb leirt platin vegyületeknél alkalmaztam.

A talált számokból:

Be	=	2.24
Pd	=	29.20
Cl	=	38.54
$\text{H}_2\text{O}$	=	29.94

e képletet:





a lakítottam, (Be = 9.4). A százalékos összetétel *számítva* :

Be	9.4	=	2.59
Pd	106	=	29.01
Cl <sub>4</sub>	142	=	38.85
6H <sub>2</sub> O	108	=	29.55
			100.00

Beryllium-palladiumchlorür mint, már említém, igen vízszívós, de száraz légkörben eltartható veszély nélkül; igen könnyen főloldható vízben és borszeszben, még aetherben is szétfolyik. A hevítést meglehetősen kiállja; jegeczvizének teljes mennyiségét 150°-nál veszíti el.

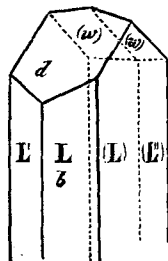
### Aluminium-palladiumchlorür.

*Aluminium oldata* sósavban elegyítve megfelelő mennyiségű *palladiumchlorürrel* és bepárologatva kénsav felett, sötétbarna jegeczeket adott. Schrauf ur szives volt a jegeczteni viszonyokat meghatározni és az eredmény felől tudomást adni:

Észlelt lapok: b(010) — L(120) — d(101) —  $\omega$ ( $\bar{3}22$ )

Parameter viszony = a : b : c = 1 : 1.80 : 0.505 —  
 $\eta = 91^\circ$ .

Jegeczrendszer: egyhajlású.



Számított normal szögletek:

d(100)	= 62°25'	b( $\omega$ )	= 77°20'
bL	= 42°	(L)( $\omega$ )	= 56°32'
LL'	= 96°	(L')( $\omega$ )	= 76°53'
b(110)	= 60°57'		

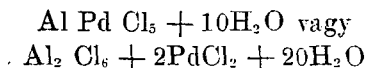
A jegeczek az oszlop irányában 1 c.m-nyi nagyságban vannak kifejlődve, vizszívók (hygroskopisch), azért a szögmérések pontossága 1°-ig biztos és lehetséges, hogy a háromhajú rendszerbe tartoznak. Egyike az optikai főlegési tengelyeknek (Optische Hauptschwingungsaxe) közel egy irányu az LL' hasáb vízszintes élével.

Ha föltesszük hogy L mutatója = 320, 120 helyett; továbbá hogy  $a' : b' : c' = a : \frac{b}{3} : c$ ; találjuk, hogy ezen test parameter viszonya, hasonló a föntebb leirt aluminium-platinchlorid parameter viszonyához.

Igen jól eltartható é vegyület száraz levegőn és felhasználható elemzésekre. Az összes jegeczvizet ezuttal is közvetlenül határozta meg, izzítván a lemért söt chromsavas ólommal. Az elemzés eredménye:

Al	=	5.83
Pd	=	21.14
Cl	=	35.82
H <sub>2</sub> O	=	36.94

mely számokból alakult e képlet:



A százalékos összetételt e képletből számítva:

Al <sub>2</sub>	54.8	=	5.58
Pd <sub>2</sub>	212	=	21.59
Cl <sub>6</sub>	355	=	36.16
20H <sub>2</sub> O	360	=	36.67
			100.00

Az aluminium palladium chlorür vízben és borszeszben föloldódik könnyen szétfolyik még vizment aetherben is. 140°-ig hevítve jegeczvizének *egy részét* csak veszíti el, a kísérlet 29.74 százalékot adott; e mennyiség *16 tömecksnek* felel meg, a hátramaradt jegeczviz magasabb hőfoknál lesz szabaddá.

Régóta ismeretes, hogy az aluminium *égyény fémekkel* kettős chloridokat képez; megkísérlettem a berylliummal is analog vegyületeket előállítani, de nem sikerült. Beryllium chlorid oldatából, melyhez egyenértékű mennyiségű natrium

chlorid oldatot öntöttem, csak tiszta konyhasó jegeczek váltak ki.

A *bismutjodid* és *antimonjodid* azon kitünő sajátosságát, hogy jodfémekkel szép kettős vegyületeket képesek adni; a *beryllium-bismutjodid* és *beryllium-antimonjodid*, — továbbá *aluminium bismutjodid* és *aluminium antimonjodid* vegyületek előállítására alkalmaztam. E végre következőleg jártam el: Szénsavas berylliumot tömény jódköenny oldatba hoztam, a tiszta szintelen folyadékot két részre osztva, az egyikben mennyiségileg egyenértékű bismutjodidot, a másikban szinte mennyiségileg egyenértékű antimonjodidot oldottam fel; ennek megfelelően jártam el az aluminiumnál. Az ekként nyert tömény oldatokat kénsav fölé helyeztem és már néhány nap múlva mind a négy folyadékból, dús számmal szépen kifejlett jegeczek támadtak. Ezen érdekes vegyületek összetételét elemzés útján kipuhatólni, ugyan nem lehetetlen, de a nyert számok nem eléggé szabatosak arra, hogy képletek felállítására jogosíthatnának. A jegeczek annyira vízszivók (hygroscopisch), hogy látszólag szétfolynak, de száraz levegőben tartva is változnak, jegeczvizőket veszítvén. Az anyalugtól nem választhatók tökeletesen; átjegeczíteni sem lehet, mert vízben fölbomlanak. A jegecz alakok tanulmányozása is eredmény nélkül volt, annyit azonban biztossággal mondhatni, hogy e kettős vegyületei a berylliumnak, az aluminium vegyületekétől *eltérő* jegecz alakkal bírnak; ezek alacsony lapokban, amazok pedig hosszúra nyújtott hasábok alakjában mutatkoztak.

E vegyületek valószínű képletét föllálatani lehetséges, ha a jegeczvizre nem kellene tekintettel lenni, mely lényegesen szerepel, valamennyi a jelen értekezletben leirt vegyületnél.

Nagysulyt fektetek azon észleletre, hogy a beryllium vegyületek aránylag *kevés* jegeczvizet kötnek meg; a magnesium és calcium vegyületeihez hasonlóan, míg ellenben az aluminium vegyületei *feltünő* mennyiséget tartalmaznak, mint ezt más elemnél alig találhatni. Így a föntebb leirt Aluminiumplatinchlorid 30 tömecc jegeczvizet tartalmaz; hasonlótl talált Rammelsberg egyéb aluminium vegyületeknél, így pld. a követ-

kezőnél:  $\text{Al}_2 \cdot 6(\text{L}=\text{Li}_2\text{PO}_4) + 30\text{H}_2\text{O}$ ; vagy a Wawellitnél, melynek e bonyolodott képlete:  $\text{Al}_2\text{F}_6 + [4(\text{Al}_2\text{O}_3) 3(\text{P}_2\text{O}_5)]_3 + 36\text{H}_2\text{O}$  van alkalmazásban, (nem egészen joggal ugyan, mert a víznek legnagyobb része hidratvíz ez esetben). Hogy ezen víztömecek száma csak relativ mennyiségek, és hogy megkisebbithető az aluminium vegyületek képleteinek egyszerűsítése által, tagadhatlan; ez időszertint azonban általánosan el van fogadva, az aluminium kettős parányát hat vegyértékűnek szerepeltetni és e szerint a képleteket idomítani.

Az elősorolt vizsgálatok által jelentékeny támaszt nyert azon nézet, hogy a beryllium és aluminium vegyi természetöket illetőleg igen *különböző* elemek és hogy *téves* felfogás a berylliumot az aluminium csoportba sorolni, annak alapján, hogy néhány esetben ugyanazon kémszer e két elemre hasonló vegyi hatást gyakorol. A tények egész sora indokolja az imént kimondott nézetet, többek közt fölemlitendő: a beryllium szénsavas vegyületet képez; a beryllium vegyül az aluminiummal, a beryllium-aluminat (cymophan) alakjában; továbbá a beryllium és aluminium kettős kénsav-sók és az imént leirt kettős chloridek, különböző vegyi szerkezettel bírnak. Szükséges e tényeket szem előtt tartani, mert még a legújabb időben, e dolgozat tartama alatt, ki lön mondva a nézet, hogy a berylliuméleg  $\text{Be}_2\text{O}_3$ -nak irandó! (Blomstrand).

Igaz ugyan, hogy még sem bírnak elég adattal a beryllium paránysúlyának megállapíthatására, és hogy e végre a physikai módszerekhez kell folyamodnunk; de mit teendünk, ha a beryllium fajmelege abnormitást fog mutatni, miként ez éppen az aluminiumnál történt. Deville-nek sikerült néhány hó előtt a beryllium-methylt előállítani, mi érdekes volna e vegyület gőzsűrűségét ismerni.

*Ludwig* tanár ur, laboratoriumának eszközeit kiváló szivességgel rendelkezésemre hagyta; hálás köszönetemet nyilvánítani ez iránt kötelességemnek tartom.