

Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadret ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 3 frtért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 5 frt.

IV. KÖTET.

1898. JULIUS

7. FÜZET.

A calciumról.

LENGYEL BÉLA-tól.

D a v y nevéhez fűződik az alkalifémek fölfedezése. A fölfedezés mint könnyen érthető, nagy feltűnést keltett és nem sokára sokan foglalkoztak az alkalifémek előállításával és tanulmányozásával. D a v y megkísérelte a földfémek előállítását is, de itt törekvéseit nem koronázta olyan fényes siker. A földfémek előállításával azután nem igen foglalkoztak, míg nem Bunsen* a magnesium és a lithium** előállítására ismeretes módszerét ki nem dolgozta. E módszer szerint a calcium, strontium és barium előállítása Bunsen-nak nem sikerült. Mathissen*** a Bunsen-féle módszert tovább fejlesztette és sikerült olyan módosításokat találni, melyek lehetővé tették, calciumot — noha csak kis mennyiségben — előállítani. Még csak Caront említtem meg, a ki a calciumot calciumchloridból zinkkel és natriummal redukálta, de így mint belátható, alig kaphatott tiszta calciumot.

Én a calcium tanulmányozásával akarván foglalkozni, mindenekelőtt a fémnek nagyobb mennyiségben való előállítására törekedtem. Nem választhattam jobb módot az elektrolysisnél, mert egyedül ezen az úton lehetséges e fémet tiszta állapotban megkapni. Ez irányban a kísérletezés folytatását ott vettem fel, a hol az Mathissen kezeiben megszakadt s hosszabb kísérletezés után találtam oly módosításokat, melyek nagyobbbrészt kézfogásokból állanak, de alkalmazásuk nélkül calciumot biztosan és nagyobb regulusokban előállítani nem lehet. Az eljárás lényege a következő: graphittégelyben, mely egyszersmind pozitív polusul szolgál, porozus agyagcella áll. A cellát és tégelyt calciumchloriddal töltjük meg annyira, hogy a só megolvasztása után a tégely csaknem tele, ellenben a cella mintegy félig legyen vele. Czélszerű, ha a cellában a megolvasztott calciumchlorid szintje valamivel magasabban áll, mint kívül a tégelyben. A cellában lévő

* Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII. 137.

** U. o. XCIV. 107.

*** U. o. XCH. 277.

calciumchloridba körülbelül 1 mm. átmérőjű vasdrótot mártunk, melyet az elektromos batteria negativ sarkával kötünk össze. A vasdrót agyagkorongon megy keresztül, mely a cella nyílásába épen beleillik. Ezt a korongot a cellába bocsátjuk annyira, hogy a megolvadt calciumchloridot ne érintse. A korong fölötti tért kitöltjük calciumchloriddal és ezt felületén megolvasztjuk. Ezzel azt érjük el, hogy a cella belseje a külső levegőtől légmentesen el van zárva. Ekkor megindítjuk az elektrolysist, a tömegben 70—110 V. és 15—18 A. erősségű áramot bocsátván keresztül. 1—1½ óra múlva az elektrolysist megszakítjuk és ha a kísérlet hibátlanul folyt le, a vasdrót végén 5—15 g.-nyi calciumregulust találunk.

Az eként előállított calcium egészen tiszta. A fém sárgás színű, de korántsem aransárga; kalapálható, de e közben törékennyé válik; fajsúlyát 18° C-on 1.544-nek találtam (Bunsen és Mathissen szerint 1.5778). A fém száraz levegőn nem oxidálódik, de nedvesség jelenlétében gyorsan veszti fémfényét. Vörösizzásra hevítve vakító fénnel ég. Calciumreszelék kaliumchlorattal robbanó keveréket ad; e keverék meggyújtva vakító fénnel lobban fel, de e fény activ sugarakat alig tartalmaz, a mit az bizonyít, hogy nem sikerült e fénnel pillanatnyi fotografiai felvételt csinálni. A calcium chlorgázban hevítve szintén vakító fénnel ég el; jodgőzben hevítve calciumjodid keletkezik a nélkül, hogy feltünőbb fényfejlődés mutatkoznék, ellenben kéngőzben vakító fénnel ég el calciumsulfiddá. A calcium vízbe dobva, ebben alásülyed s élénken fejleszti a hidrogent. E közben a víz a képződő calciumhydroxidtól, az nehezen lévén oldható, megzavarosodik. Hígított savak hevesen hatnak reá s hidrogen fejlődése közben oldják fel. Tömény kénsav és egészen tömény salétromsav hidegen nem támadják meg; melegítve kéndioxid illetve nitrogentetroxid fejlődése közben oldják. Tömény, füstölő sósav igen hevesen oldja.

A calcium a fémekkel ötvöződik s ötvényei közül több le van írva. Itt csak a calciumamalgamot említem meg, mely könnyen képződik, ha calciumot hígannyal legczélszerűbben beforrasztott üvegcsőben hevítünk. A calcium lassanként feloldódik és a keletkezett amalgam majd sűrűbb, sőt szilárd, majd hígabb a szerint a mint több vagy kevesebb calcium van benne. A calciumamalgam a levegőn eléggé gyorsan változik; fekete-barna por képződik a felületén, a mely calciumoxidból és mercurioxidból áll. Víz az amalgamot gyorsan bontja.

Az eddig leírt tulajdonságok már mind ismeretesek voltak eddig is és én a különböző szerzők tapasztalatait a saját észleléseimmel megerősíthetem. A leírt tulajdonságokból lehet következtetni, hogy

a calcium erélyes elem, de e tulajdonságok azért a calcium chemiai jellegére kellő fényt még sem vetnek. Én sem vagyok ugyan jelenleg még abban a helyzetben, hogy a calcium chemiai jellegét kielégítőleg megvilágíthassam, mind a mellett eddigi vizsgálataim alapján elmondhatok egyet-mást, a mi eddig még ismeretes nem volt.

Calciumhydrid. Ca H_2 . Ez a vegyület, mely eddigelé ismeretlen volt, calcium és hidrogen egyesülése révén keletkezik. Ha calciumot hidrogen-áramban hirtelen felhevítünk vörösizzásig, a calcium megtüzesedik és mohón nyeli el a hidrogent. Alacsonyabb hőmérsékleten az egyesülés lassabban megy végbe, sőt a két test közönséges hőmérsékleten is egyesül egymással. Az ezredéves kiállításon mintegy 30—40 g. fényesre reszelt calcium, száraz hidrogennel üvegcsőben beforrasztva, volt kiállítva. Már a kiállítás alatt feltűnt, hogy a calcium élénk fémfénye lassanként elhomályosodik, már fél év múlva a calcium fénye teljesen eltűnt és felülete szürke poros kéreggel vonódott be. A csövet petroleum alatt fölnyitván, kitűnt, hogy a cső légüres. A calcium tehát lassanként egyesült a hidrogennel és a szürke kéreg nem volt más mint calciumhydrid.

A calciumhydrid szürkés színű, alaktalan, földes test. A levegőn gyorsan változik, mert nedvességtől calciumhydroxid keletkezik belőle. A levegőn vagy oxigenben hevítve meggyulad s fényes lánggal ég el calciumoxiddá és vízzé. Vízbe dobva, ezt sokkal hevesebben bontja el mint maga a calcium, miközben a viharosan fejlődő hidrogen nem ritkán meg is gyulad. Chlorgázban hevítve épen úgy ég el mint a calcium; jodgőzben megtüzesedik és calciumjodid képződik; kén-gőzben megtüzesedés nélkül alakul át calciumsulfiddá. Tömény kén-sav és salétromsav hidegen hatástalanok reá, melegítésre élénk pezsgés közben oldják. Hígított savak igen hevesen hatnak reá s hidrogent fejlesztve oldják fel.

A calciumhydrid chemiai összetételét a következőképpen állapítottam meg. A calciumhydrid lemért mennyiségével vízből fejlesztett hidrogen térfogatát meghatároztam; más lemért részletből pedig a calciumot határoztam meg. Az eredmény százalékokban a következő:

	súlyszázalék		
	I.	II.	középtérték
hidrogen . . .	8.76	8.52	8.64
calcium . . .	94.95	94.00	94.48

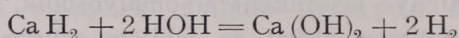
A százalékos mennyiségeknek a megfelelő atomsúlyokkal való hányadosai úgy viszonylanak egymáshoz, mint 2.382:8.64-hez; azaz egy atom calciumra négy atom hidrogen esik. Egy atom calcium azonban vízzel csak két atom hidrogent fejleszt, minélfogva a másik

két atom a calciumhoz volt kötve. E szerint a calciumhydrid képlete Ca H_2 . E képletből a százalékos mennyiségeket számítva és találtakkal összehasonlítva,

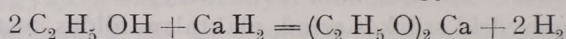
	számolt :	talált :
calcium	95'2	94'48
hidrogen	4'8	4'32
	100'0	98'80

kitűnik, hogy az eltérés nem lényegtelen, de könnyen érthető, mert a calciumhydrid a levegőn gyorsan változik és calciumhydroxid keletkezik; ennek jelenléte pedig éppen olyan értelemben okoz az elemzésben hibát, mint a minőben a kísérleti adatok az elméletiektől eltérnek.

A calciumhydrid hatását vízre a következő egyenlet fejezi ki:



Nem érdemtelen megemlíteni, hogy míg a calcium a víztől mentes alkoholra hatástalan, a calciumhydrid ezzel is hydrogent fejleszt és pedig valószínűleg a következő egyenlet szerint:



Calciumnitrid. Ismeretes, hogy a fémek közül különösen a lithium és magnesium eléggé könnyen egyesülnek nitrogennel és így várható volt, hogy a calcium is, a melyet sajátságainál fogva úgy lehet tekinteni mint a lithium és magnesium közé eső átmeneti fém, könnyen fog egyesülni nitrogennel. A kísérlet azonban ezt nem igazolja. Ha calciumreszeléket tiszta nitrogenáramban vörösizzásra hevítünk, nagyon lassan egyesül a két test, úgy, hogy órák alatt sem sikerül az aránylag kevés calciumot teljesen átalakítani. A keletkezett termék szürke-barna; vízzel calciumhydroxid és ammonia keletkezik belőle, de e közben pezseg is jelölül annak, hogy változatlan calcium van benne. Jobban sikerül a vegyület előállítása, ha calciumreszeléket száraz ammoniagázban hevítünk. A hatás ez esetben sem heves és így sem sikerült olyan terméket kapni, a mely vízzel ne pezsegjen, mind a mellett ez a termék alkalmasabb volt az analysisre mint az előbbeni.

Calciumreszelék száraz ammoniagázban vörösizzásra hevítve, hidrogen fejlődése közben alakul calciumnitriddé. Ez új vegyület chemiai összetételének megállapítására az a reactió szolgál alapul, hogy a vegyület vízzel ammoniára és calciumhydroxidra bomlik. Minthogy olyan terméket nem sikerült előállítani, a mely vízzel kevés hidrogént ne fejlesszen, az elemzést a következő módon kellett végezni. A vegyület egyik lemért részletéből meghatároztam a vele fejlesztett hidrogént, másik részletéből pedig a calciumot és a kelet-

kező ammoniát. A fejlődött hidrogen mennyiségéből kiszámítható a calciumnak az a mennyisége, mely mint calciumhydrid volt jelen; ezt levonva az összes calciumból, kiadódik a calciumnak azon mennyisége, mely nitrogénnel nitridet képezett. Két különböző előállítású anyagból három elemzést végeztem. Az adatok és eredmény a következő:

I. 1. 0.0739 g. anyag adott 2.48 cm^3 (0° és 760 mm.) hidrogent, azaz 0.00022 g.-ot;

0.0376 g. anyag 0.0068 g. ammoniát és 0.026 g. calciumot.

Ezekből az adatokból számítva, a nitrogenhez kötött calcium mennyisége 0.025 g., a nitrogené pedig 0.0056 g. E számoknak a megfelelő atomsúlyokkal való hányadosai úgy viszonylanak egymáshoz, mint 1.5 (Ca) : 1 (N)-hoz.

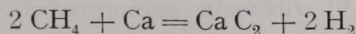
Ugyanezen anyagból második elemzés is végeztetvén, a hányadosok viszonya: 1.49 (Ca):1 (N).

II. Újabban előállított anyagnak 0.0299 g.-ja adott 1.72 cm^3 (0° és 760 mm.), azaz 0.00015 g. hidrogent; 0.0412 g. anyag adott 0.0341 g. calciumot és 0.008 g. ammoniát. Ez adatokból a calcium és a nitrogen atomszámainak viszonya 1.41 (Ca):1 (N) adódik ki.

Az elemzés, noha az kevés anyaggal történt, határozottan a Ca_3N_2 képletre utal, a mi a vegyület chemiai sajátságaival és az analog vegyületek chemiai összetételével összhangzásban áll.

Calcium és methan. Minthogy a calcium magas hőmérsékleten szénnel calciumcarbiddá, hidrogennel calciumhydriddé egyesül, érdekes volt megvizsgálni, hogy miként viselkedik a methannal szemben.

Calciumreszelék száraz methanban vörösizzáson hevítve lassanként szürke tömeggé alakul át, mely vízzel igen hevesen bomlik. A nagy mennyiségben fejlődő gáz egy részét eudiometerben fogtam fel és ammoniás cuprochloriddal hagytam állani. A fejlődő gáz szaga ugyanis elárulja, hogy acetylen van benne. Cuprochloriddal tényleg cuproacetylen keletkezik s a cuprochloridtól el nem nyelt gáz tiszta hidrogennek bizonyult, a mennyiben elégetésekor széndioxid nem, csupán csak víz képződött. Ezek alapján fölöslegesnek mutatkozott quantitativ vizsgálatot végezni, mert e hatások is kétségtelenné teszik, hogy a methan és calcium a következő egyenlet szerint hatnak:



Valószínű, hogy a calciumcarbidon kívül kevés calciumhydrid is keletkezik.

A calciumnak methanra való hatásából nem következik, hogy a fém a szénhydrogenekre általában ilyen értelemben hatna; sőt valószínűnek látszik, hogy a magasabb rendű, hidrogenben szegényebb

szénhydrogenekből calcium hatására alacsonyabb, de hidrogenben gazdagabb szénhydrogenek keletkeznek, a mely vélemény helyességét vagy helytelenségét természetesen csak kísérletileg lehet igazolni.

A *calciumaethyl* előállítását célzó kísérletek ez ideig eredménytelenek maradtak. Calciumreszelék jodaethyllel beforrasztva és a *Carius*-féle kemenczében egész 200^o-ra felhevítve változatlan marad.

Calciumamalgam jodaethyllel abban a készülékben hevítve, a melyet a zinkaethyl előállítására használunk, nem ad calcium-aethylt.

Calciumreszelék és zinkaethyl, üvegcsőbe beforrasztva és hevítve, nem hatnak egymásra.

Noha e kísérletek mind negativ eredményűek, még sem állíthatni, hogy a calcium alkyllokkol egyáltalán ne lenne egyesíthető; ezekből csupán az tűnik ki, hogy a szokásos módok szeri^{nt} eljárva calciumalkylok nem keletkeznek.

Végül megemlítem még, hogy megvizsgáltam a calciumot, vajjon nem lövell-e ki láthatatlan olyan sugarakat, melyek iránt a photographlemez érzékeny. Tudvalevőleg *Becquerel** azt találta, hogy az uranvegyületek a *Röntgen*-féle sugarakhoz hasonló tulajdonságú sugarakat lövellnek ki. Érdemesnek mutatkozott a calciumot ez irányban is megvizsgálni, mert a calciumvegyületek (a fluorid, sulfid) erős phosphorescentiát mutatnak s így nem látszott valószínűtlennek, hogy e fém is mint az uran, láthatatlan sugarakat lövell ki. Fekete papirosba fénytől mentesen begöngyölt érzékeny photographlemezre fényesen csiszolt calciumdarabot tettem s széndioxid-atmosphaerában mintegy 8—10 óráig állani hagytam sötét szobában. Ez idő lefolyása után a lemezt a szokásos módon előhívó oldatba tettem, de azon kép vagy egyáltalán a calciumtól származó hatás nem mutatkozott.

Ime ezek eddigi vizsgálataim eredményei. Remélem, hogy nem sokára felkereshetem e folyóiratot, hogy újabb adatokat közölhessek ez érdekes fémről.**

* Beiblätt. XX. 468.

** A szerkesztőség nagyon fog örülni és sok szerencsét kíván a további kutatásokhoz.