

ADATOK A CALCIUM ISMERETÉHEZ.

LENGYEL BÉLA r. tagtól.

Első közleményemben* ismertettem a calciumnak nagyobb mennyiségben való előállítási módját elektrolysis útján. A tek. Akadémia kegyes volt engemet anyagi támogatásban részesíteni, a mi lehetővé tette a földfémek előállítási módjára úgy berendezkedni, hogy e fémek most kényelmesen és nagyobb mennyiségben állíthatók elő. Így vált lehetővé a calcium eddigelé alig ismert chemiai tulajdonságainak tanulmányozását megindítani.

A calcium higanynyal könnyen amalgamálódik. Ha calciumot higanynyal kissé megmelegítünk, a calcium eléggé könnyen oldódik fel a higanyban. Az amalgam sűrű s több calcium jelenlétében szilárd. A levegőn oxydálódik, mi közben nem csak calciumoxyd, hanem egyszersmind mercuriooxyd is keletkezik. Vízrel hydrogent fejleszt.

Itt emlitem meg azt is, hogy a calciumreszelék kaliumchlorattal robbanó keveréket ad. E keverék meggyújtva, mint a puskapor fellobban. A keletkező vakító fény azonban actinicus sugarakat úgy látszik nem tartalmaz, mert a kísérlet, vele photographiai felvételt csinálni, igen gyenge negatívot eredményezett s ez is talán inkább a kaliumsugaraktól keletkezett.

Idézett értekezésemben már leírtam a calciumhydrid vagy calciumhydrogen, CaH_2 keletkezését és ez új vegyület szembeötlőbb sajátságait. Pótlásképen itt még annyit kell e vegyület keletkezésére vonatkozólag megemlítenem, hogy a calcium és

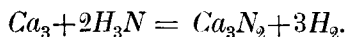
* Math. és Természettud. Értesítő XIV. k. 2. füz.

hydrogen nem csak vörös izzáson, hanem közönséges hőmérsékleten is egyesülnek egymással. Az ezredéves kiállításon mintegy 30—40 gr. calcium volt kiállítva, mely tágasabb üvegesőbe hydrogennel volt beforrasztva. A csövet előzőleg igen gondosan megtisztított és megszáritott hydrogennel töltöttem meg, azután belé raktam a szintén hydrogenáramban fényesre reszelt calciumdarabokat és a csövön hosszabb ideig hydrogent vezetvén keresztül, hogy a levegő utolsó nyoma is kiüzessék, a csövet leforrasztottam. Már a kiállítás tartama alatt feltűnt, hogy a calcium erős fémfénye mindinkább bágyadtabbá válik s a beforrasztása óta eltelt másfél év alatt fémfényét elvesztette és szürke kéreggel vonódott be. A csövet nagyító üveggel gondosan megvizsgálván, kitűnt, hogy azon a legcsekélyebb repedés sincs és így a calcium elváltozását nem okozhatta az esetleg betódult levegő. Hogy meggyőződjem, vajjon a hydrogent a calcium megkötötte-e, a csövet petroleum alatt nyitottam fel. A cső teljesen légüresnek bizonyult s így kétségtelenné vált, hogy a hydrogent a calcium nyelte el és hogy az a szürke, poros kéreg, mely a calcium felületén képződött, nem lehet más, mint calciumhydrogen.

Calcium és nitrogen. Calcium és nitrogen nehezen egyesülnek egymással. 2—2½ grnyi calciumreszeléket fényesre csiszolt vascsónakban égetőcsőben helyezünk el s eléje előbb oxydált és ismét reducált réztekercset teszünk. Miután a készülékből a levegőt ammoniumnitritből előállított, tiszta, gondosan megszáritott nitrogennel kiűztük, a csövet előbb a réztekercs helyén, később a vascsónak alatt vörös izzásra hevítjük. A nitrogen és calcium e hőmérsékleten is csak igen lassan hatnak; 2—2½ óra múlva a calcium feketésszürke tömeggé alakult át. Ekkor nitrogenáramban engedjük a készüléket kihűlni s a vascsónak tartalmát a levegőtől jól elzárva teszszük el. Nem könnyű elérni azt, hogy az ekként kapott termék vízzel ne pezseljen, a mi arra vall, hogy változatlan calcium marad, mely vízzel hydrogent fejleszt. A keletkezett termék calciumnitrid, vízzel calciumhydroxydra és ammoniára bomlik. Chemiai alkata valószínűleg Ca_3N_2 . Azért mondom valószínűleg, mert e testnek analysisét nem végeztem, mivel e célra nem kaptam eléggé tiszta állapotban. Mindazonáltal chemiai összetétele, Ca_3N_2 , nem csupán vízhez való viszonyából következik, hanem

abból is, hogy a calcium és ammonia egymásra való hatásából ez a test keletkezik.

Calciumnitrid. Ez az eddigelé nem ismert vegyület calciumnak száraz ammoniában való hevítése révén keletkezik:



Calciumdarabkákat, vagy még czélszerűbben calciumreszeléket tiszta vascónakban nehezen olvadó üvegcsőben helyezünk el, s a csövön száraz ammoniát vezetünk keresztül. Ha a calciumot vörös izzásra hevítjük, megindul és simán folyik a reactio. Itt is nehéz elérni, hogy az átalakulás teljesen befejeződjék, mert az ammoniából fejlődő hydrogen a calcium egy részét calciumhydriddé alakítja át s így a termék kevés calciumhydridet mindig tartalmaz.

A calciumnitrid szürkés, alakatlan tömeg, mely a levegőn lassanként elbomlik. Vizzel calciumhydroxyd és ammonia lesz belőle s ez a reactio alapul szolgál a test elemzésére. Az elemzés a következő módon végeztetett. Az anyag egyik lemért részlete vízzel elbontatván, megmértem a fejlődő hydrogen térfogatát; másik lemért részletben pedig vízzel és hígított sósavval való elbontás után meghatároztam a calciumot és ammoniát. A hydrogen mennyiségéből kiszámítható a calcium, mely mint calciumhydrid volt jelen, s ezt levonva az összes calciumból, megkapjuk a nitrid alakjában jelen volt calciumot. Ez eljárás szerint három elemzés végeztetett: kettő egy előállítású anyaggal, egy pedig újabban előállított anyaggal. A kísérleti adatok a következők:

I. 1. 0.0739 gr. anyag adott 2.48 cm³ (0° és 760 mm.) hydrogent azaz 0.00022 gr.-ot.

0.0376 gr. anyag adott 0.0068 gr. ammoniát és 0.026 gr. calciumot. Ez adatokból számítva, a nitrogenhez kötött calcium mennyisége 0.025 gr., a nitrogen mennyisége 0.0056 gr. E számoknak a megfelelő atomsúlyokkal való hányadosai úgy állanak egymáshoz, mint 1.5 (Ca) : 1 (N) a miből az N₂Ca₃ képlet következik.

2. Ugyanazon előállítású anyagból lemeretett 0.0459 gr., ez adott 0.0318 gr. calciumot és 0.0086 gr. ammoniát. A calciumhydridnek megfelelő calciumot az 1. alatti kísérleti adat alapján leszámítva, 0.0305 calciumra esik 0.00714 gr. nitrogen. A meg-

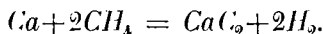
felelő atomsúlyokkal való hányadosok úgy viszonylanak, mint $1.49 (Ca) : 1 (N)$.

II. 0.0399 gr. anyag adott 1.72 cm^3 (0° és 760 mm.), azaz 0.00015 gr. hydrogent.

0.0412 gr. anyag adott 0.0314 gr. calciumot és 0.0080 gr. ammoniát. Ez adatokból számítva a nitrogenhez kötött calcium mennyisége 0.0300 gr., a nitrogené pedig 0.00742 gr. E számoknak az atomsúlyokkal való hányadosai úgy viszonylanak egymáshoz mint $1 (N) : 1.41 (Ca)$.

Az elemzési adatok, noha az elemzés kevés anyaggal végezett, mert nagyobb mennyiségű calciumnak átalakítása nagy nehézséggel jár, határozottan a Ca_3N_2 képletre utalnak, a mi a hasonló vegyületek összetételével megegyezik.

Calcium és methan. Calciumreszelék tiszta, száraz methan áramban hevítve lassanként szürke tömeggé alakul át. A szürke tömeg vízzel hevesen bomlik. Nagymennyiségű gáz képződik, melyet eudiometerben fogtam fel. A gáz szaga elárulja, hogy acetylen van benne, a miről még inkább meggyőző az, hogy az eudiometerbe bocsátott ammoniás cuprochloridoldat a gáz egy részét elnyeli, mi közben cuproacetylen válik le mint csapadék. A cuprochloridtól el nem nyelt gáz tiszta hydrogennek bizonyult, a mennyiben elégetésekor széndioxyd nem képződött. Ezek alapján fölsőlegesen mutatkozott ez irányban quantitativ kísérletet végezni, a mennyiben a qualitativ vizsgálat is kétségtelenné teszi, hogy a reactio a calcium és methan között vörös izzáson a következő egyenlet szerint megy végbe:



Valószínű, hogy a keletkező hydrogen a calcium egy részét calciumhydriddé alakítja és így a termék calciumcarbid és calciumhydrid keverékéből áll.

Calcium és aethyljodid. Mintegy 2 gr. calciumreszeléket megfelelő mennyiségű aethyljodiddal beforrasztott üvegsőben előbb vízfördőn, később a Carius-féle kemenczében hevítettem. A hőmérsékletet lassanként egész 200° -ig emeltem s e hőmérsékleten néhány óráig hevült a tömeg. A calcium megtartotta fémfényét s

az aethyljodid is, leszámítva csekély megsárgulását, változatlan maradt.

A calciumaethyl előállítására megkísérlettem azt a módot, melyet a zinkaethyl előállítására használunk. Calciumamalgamot megfelelő mennyiségű aethyljodiddal lombikban, mely megfordított hűtővel volt ellátva, mintegy $1/2$ légköri nyomás alatt 36 órán át hevítettem. A ledestillált folyadék tiszta aethyljodidnak bizonyult. A maradékból gyenge melegítésre könnyű, fehér, fénylő lemezkék sublimáltak, melyek azonban calciumot nem, hanem higanyt és jodot tartalmaztak s így valószínűleg higanyaethyljodidból állottak.

A kísérletek tehát, calciumaethylt calciummal és aethyljodiddal a szokásos módon előállítani, nem jártak sikerrel.

A calcium chemiai jellemének tanulmányozása folyamatban van s remélhető, hogy az őszi ülészek alatt abban a helyzetben leszek, hogy ismét néhány újabb adatot fogok a tek. Akadémia elé terjeszthetni.

(A M. T. Akadémia III. osztályának 1898. május 16.-án tartott üléséből.)