

ADATOK A CALCIUM CHEMIÁJÁHOZ.

LENGYEL BÉLA r. tagtól.

Nem tulzás, ha állítom, hogy annyi calciumfém még senkinek sem volt a birtokában mint nekem, mert eddigelé senkinek sem sikerült a calciumot electrolysis útján — tehát tiszta állapotban — oly mennyiségben előállítani, hogy ez érdekes fémnek a chemiai jellege tanulmányozható lett volna.

A fémeknek electrolysis útján való leválasztására tudvalevőleg DAVY volt az úttörő; de a földfémeket neki nem sikerült előállítani. Később BUNSEN¹ a magnesiumnak elektrolytikus úton való leválasztását dolgozta ki és megállapította a módszert, a melylyel a magnesium és lithium² leválasztása biztosan sikerül. Ugyanezen módon kísérlette meg a calcium, strontium és barium leválasztását is, de e kísérleteit nem koronázta a kellő siker.

BUNSEN után, felhasználva Bunsen tapasztalatait, MATHISSEN³ foglalkozott a földfémek előállításával s sikerült is neki bizonyos feltételek között calciumot kapni, de a calcium többnyire apró szemecskékben vált ki és szétszóródott a megolvadt tömegben. Csak kivételesen történt meg, hogy lencsenagyságú regulust kapott.

Mind a mellett MATHISSEN a calcium physikai tulajdonságait és a legszembeszökőbb chemiai tulajdonságait is megállapíthatta.

Mások is foglalkoztak e fém előállításával. FREY⁴ szerint a

¹ Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII. 137.

² U. o. XCIV. 107.

³ U. o. XCI. 277.

⁴ Ann. d. Chem. u. Pharm. CLXXXII. 367.

Mathissen ajánlotta eljárással sikerül a calciumot 2—4 gr. súlyú regulusokban megkapni. LIÉS-BODART és JOBIN a calciumot calciumjodidból natriummal redukálták; de a reactio, mely magas hőmérsékleten megy végbe, DUMAS * szerint csak nagy nyomás alatt jön létre. CARON a fémét calciumchloridnak fölös mennyiségű natriummal és zinkkel való reductioja révén állította elő s a zink és calcium ötvözetéből a zinket magas hőmérsékleten elpárologtatta. Ez előállítási módok közül okvetlenül a MATHISSEN-féle szolgáltatja legtisztábban a fémét; de tapasztalataim szerint az így előállított calcium sem teljesen tiszta, hanem vastartalmú. MATHISSEN ugyanis a calciumchloridot vaspolusok között elektrolizálta úgy, hogy a positiv polus nagy felületű vashengerből, a negativ pedig vékony vasdrótból állott. Világos, hogy a positiv sarkon keletkező vaschlorid is az áram hatása alatt elbomlik és a vas a calciummal együtt a negativ poluson kiválik. Tiszta, vastól mentes calciumot ez eljárás szerint legfeljebb akkor kaphatni, ha az elektrolysis rövid idő múlva félbe szakítjuk, akkor, mikor még a vaschlorid nem szaporodott fel a tömegben. MATHISSEN 6 Bunsen-féle elemmel dolgozott s mindenkor egy fél óráig tartott az elektrolysis. Csak egy esetben sikerült neki — mint megjegyzi — calcium regulust kapni, máskor a fém apró szemecskékben volt szétszóródva a tömegben. Szerinte biztosabban sikerül a fém előállítása, ha positiv polusnak nagy felületű szénlemez, negativ polusnak pedig vasdrótot használunk s a vasdrótot az elektrolysis alatt minden 3 perczben kiemeljük és a reá tapadt picziny calciumgömböt róla lefejtjük.

Megítélhető ezekből, hogy a calciumnak tiszta állapotban való előállítására olyan biztos módszerrel eddig nem rendelkezünk, melylyel a fémét nagyobb mennyiségben lehessen előállítani. Igaz, hogy CARON-nak sikerült egyszerre 40 gr. fémét előállítani; de az ő módszerével véleményem szerint tiszta calciumot nem lehet kapni. Nem hiszem ugyanis, hogy a zink-calcium ötvözetből a zinket destillatio útján el lehessen távolítani, sőt valószínű, hogy az így előállított calcium még a natriumtól sem volt mentes.

* Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII. 128.

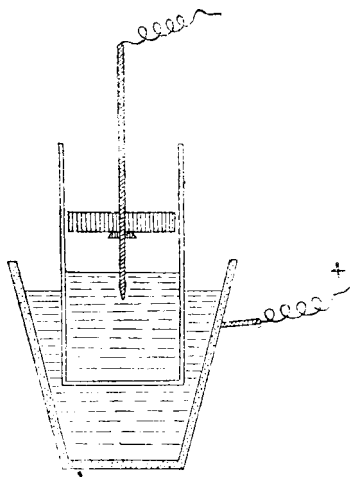
Én egy év előtt kezdtem foglalkozni a calcium előállításával és pedig a célból, hogy e még alig ismert fémet behatóbban tanulmányozhassam. Ilyen nagyobb tanulmánynak eddig az állott útjában, hogy a fémnek tiszta állapotban és nagyobb mennyiségben való előállítása, az irodalomban felsorolt adatokból ítélve, csaknem lehetetlennek vagy legalább kétségesnek látszott. Legelőször is arra törekedtem tehát, hogy e fémnek elektrolysis útján való előállítására oly eljárást állapítsak meg, mely cserben nem hagy és a mely tiszta calciumot szolgáltatson nagyobb mennyiségben. E törekvést siker koronázta, a mennyiben ma semmi nehézséggel nem jár e fémet 6—15 gr. súlyú regulusokban előállítanom. Nem látszik szükségesnek, hogy az egy év óta végzett kísérleteket és sikertelenségek okait leírjam; de annyit megemlíthetek, hogy valóban sok munkát kellett a cél elérésére áldozni és kitartó akarat volt szükséges, hogy annyi sikertelen fáradozás után a kérdés megoldását egészen el ne ejtsem.

A calcium előállítására a már fent jelzett okból, hogy t. i. véleményem szerint tiszta calciumot csakis elektrolysis útján állíthatni elő, én is az elektrolysiszt választottam. A kísérletezés fonalát ott vettem fel, a hol az MATHISSEN kezeiben megszakadt s végül a következő eljárásra jutottam.

Az elektrolytikus készülék tágasabb 7—8 cm. átmérőjű graphittégelyből áll, melybe 3—4 cm. átmérőjű likacsos agyagcella van belefüggesztve úgy, hogy a cella a tégely fenekét ne érje. Úgy a tégelyt mint a cellát megtöltjük vízmentes calciumchloriddal. A calciumchloridnak, megolvasztása után, a cellában valamivel magasabb szintben kell állania mint a tégelyben. A tégelyt összekötjük a positiv sarokkal, a cellába pedig a negativ sarkot mártjuk. A negativ sarok (az áram erősségéhez képest) vékonyabb vagy vastagabb, 1—2 mm. átmérőjű vasdrótból áll, mely a cellaénál valamivel kisebb átmérőjű agyagkorong közepén van átdugva. Az agyagkorong arra való, hogy a cellába lebocsátatván, a megolvadt calciumchloridot a levegővel való érintkezés-től megóvjá. Hogy az agyagkorong a megolvadt calciumchloriddal ne érintkezhessék, a rajta keresztül dugott dróton, annak bemártandó hegyétől megfelelő magasságban karima van, mely a cellába csusztatott agyagkorongot fentartja. A készülék mellékelt

keresztmetszetéből a szerkezet könnyen megérthető. Miután a calciumchlorid a tégelyben és cellában megolvadt, zárjuk az áramot és a cellát az agyaglapra hintett durva porrá tört calciumchloriddal töltjük meg és felületét egy pillanatra megolvasztjuk. Ezzel azt érjük el, hogy a cellát szilárd calciumchlorid-kéreggel légmentesen elzárjuk.

A mi az áramot illeti, én sokkal erősebb áramokkal dolgoztam mint MATHISSEN. Ő hat Bunsen-féle elemből álló batteriát használt, mely 10—11 voltos áramot szolgáltatott. Én 70, sőt most



110 voltos árammal dolgozom és 10—18 ampère-nyi áramot bocsátok át az elektrolyton. Az elektrolysis 1—1½ óráig megszakítás nélkül folytatjuk, mialatt ügyelni kell arra, hogy a calciumchlorid meg ne meredjen. A graphit-tégelyt a felületén kiváló chlor megtámadja és ennek következtében sűrű, salakhoz hasonló, félig olvadt réteg keletkezik a chlorcalcium felületén, melyben a fejlődő chlor nagy buborékokat duzzaszt. Ezt a salakszerű tömeget czélszerű időnként leszedni és a chlorcalciumot pótolni, hogy annak szintje a tégelyben ne csökkenjen. Miután az áramot az elektrolysis befejezésével megszakítottuk, a cellát a megolvadt

tömegből mindenestől kiemeljük s ha kihűlt, szétörjük. Ha a kísérlet hibátlanul ment végbe, akkor a calciumot 5—15 gr.-os regulusban a vasdrót végéhez tapadva találjuk, honnan könnyen leválasztható. A regulust állón kissé szétkalapáljuk, mitől a még reá tapadt calciumchlorid lepattogzik róla. A calciumchlorid végleges eltávolítása végett a fémét vízmentes alkoholba teszszük, hol a chlorcalcium leázik róla. A fém nem támadja meg az alkoholt, ha az teljesen vízmentes.

Az ekként előállított calcium, leszámítva a silicium nyomait, melyet a cellából vesz fel, egészen tiszta, a miről quantitativ vizsgálat alapján győződtem meg. Megmért mennyiségű calciumot vízzel calciumhydroxyddá alakítván: ezt élénken viritva calciumoxyddá változtattam és ennek súlyát megmértem.

0.5590 gr. calcium adott 0.7766 gr. calciumoxydot
elméletileg kellett volna adnia 0.7824 „ „

Ez analysis szerint a regulus 99.2% calciumfémét tartalmaz.

A calcium physikai tulajdonságait én is olyanoknak találtam mint Mathissen. A fém sárgás-színű, hasonló az olyan aranyhoz, mely sok ezüsttel van ötvözve. Nyújtható, de ha sokáig kalapáljuk, törékeny lesz. Fajsúlya 18°-on végzett öt kísérletből középértékben 1.5540 (Bunsen és Mathissen szerint 1.5778).

A fém száraz levegőn nem veszi el fémfényét; nedves levegőn elég gyorsan oxydálódik és szürkés-fehér calciumhydroxyd kéreggel vonódik be. Ha a levegőn hevítjük, meggyulad és vakító fénnnyel ég el calciumoxyddá. Gyulási hőmérséklete magasan fekszik, mert élénk vörös izzásra kell hevíteni, hogy meggyuladjon. Chlorban hevítve, vörös izzáson meggyulad és vakító lánggal calciumchloriddá ég el; jodgőzben vörös izzásra hevítve egyesül a joddal, de feltűnőbb fényjelenség nélkül; ellenben kéngőzben vörös izzáson vakító lánggal ég. A vizet közönséges hőmérsékleten élénken bontja, calciumhydroxyd keletkezvén belőle, mitől a víz — minthogy e hydroxyd kevésbé oldható — megzavarosodik. Tömény kénsav, valamint tömény, füstölő salétromsav hidegen nem hatnak reá; forráspontjukon kéndioxyd, illetve nitrogentetroxyd fejlődésével élénk pezsgés közben oldják fel. Tömény sósav hevesen hat s hydrogen fejlődése mellett oldja a fémét; hígított salétrom-

sav szintén igen hevesen oldja. Mindezen sajátságokat a fent idézett buvárok megállapították s én az ő észleléseiket a magaméival csak megerősíthetem. Az előadott sajátságokból azonban még távolról sem domborodik ki a calcium chemiai jellege, minélfogva szükségesnek mutatkozik, hogy a fémnek viselkedését más testekkel szemben is megismerjük.

Ez alkalommal a calciumnak a hydrogenhez való viszonyáról szölok.

Calciumhydrogen CaH_2

Ez az eddigelé nem ismert vegyület a két elemnek közvetlen egyesülése révén könnyen keletkezik. A calcium és hydrogen ugyanis gyöngé vörös izzáson eléggé erőlyesen egyesülnek egymással, miközben a hydrogen mohón elnyelő calcium élénken megtüzesedik. E vegyületet következöképen állítjuk elő: Tiszta, fényes felületüre csiszolt calciumból néhány grammot fényesre kitisztított vascónakba teszünk s a csónakot mázzal ellátott porcelláncsóbe toljuk, melyen gondosan megtisztított és különös gonddal megszáritott hydrogen vezetünk keresztül. A porcelláncsóból kiáramló hydrogen fölöslegét czélszerű egy reservoirba (vízzel elzárt üvegharang, vagy Deville-féle palaczkokból összeállított gasometer), illetve ezen keresztül vezetni, hogy akkor, midőn a hydrogen absorbtioja megindul, elegendő hydrogen-készletünk legyen. A hydrogen fejlesztő készülék ugyanis nem gyöz elég hydrogen szolgáltatni, mikor az absorbtio megindul. Önként érthető, hogy a reservoir és a porcelláncsó közé száritó készülékek alkalmazandók. Mikor a készülékből a levegő teljesen ki van üzve, a porcelláncsövet óvatosan vörös izzásra hevítjük s a reactio befejeződése után még $\frac{1}{2}$ óráig e hőmérsékleten tartjuk. A porcelláncsövet hydrogenáramban hagyjuk lehülni s azután a keletkezett calciumhydrogent a csónakból gyorsan áttesszük jól beköszörült dugóval ellátott, lehetőleg kis üvegbe.

A calciumhydrogen szürkés színű, alaktalan földes test. Vízbe vetve, a vizet sokkalta hevesebben bontja el, mint a calcium maga; elannyira, hogy ha nagyobb darabot dobunk a vízre, a fejlődő hydrogen néha meg is gyulad s e közben a folyadék erősen megmelegsik. Oxygenáramban hevítve vörös izzáson meggyulad

és vakító lánggal ég; e közben sok víz csapódik le a cső hideg részeire. Chlorral vörös izzáson hevesen egyesül, úgy mint maga a calcium; de a calciumhydrogen chlorban két lánggal ég; az egyik valószínűleg a hydrogennek chlorral való elégésétől, a másik a calciumnak elégésétől származik. Jodgőzben hevítve izzóvá lesz s szikrákat szór. Kéngőzben hevítve sötétszínű porrá omlik szét s alig lesz izzóvá (a calcium vakító lánggal ég kéngőzben). Tömény sósav hevesen oldja, miközben hydrogen fejlődik; tömény kénsav és salétromsav hidegen hatástalanok vagy alig hatnak, forrón pezsgés közben oldják. Hígított kénsav és még inkább salétromsav igen hevesen támadja meg, hydrogen fejlődése mellett az illető calciumsókká alakítván.

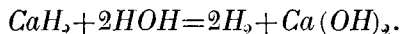
A calciumhydrogen chemiai alkotának megállapítása végett megmértem a hydrogen mennyiségét, melyet e vegyület vízzel fejleszt és meghatározottam a calcium mennyiségét, a mely a képződött calciumhydroxydban van. A kísérlet kivitele egyszerű. Egyik végén beforrasztott, osztályzattal ellátott csövet higanynyal megtöltve a higanykádiban felállítottam. A csőbe előbb a calciumhydrogent, azután pedig vizet bocsátottam. 12—24 óra múlva, mikor már a pezsgés megszűnt, a gáz térfogatát megmértem s normális térfogatra redukáltam. Ugyanazon calciumhydrogen egy más részletéből pedig a calciumot az ismert módon meghatározottam. Két különböző előállításból származó calciumhydrogennel a következő eredményt kaptam:

	súlyszázalékban		középérték
	I.	II.	
a fejlesztett hydrogen	8·76	8·52	8·64
calcium	94·95	94·00	94·48

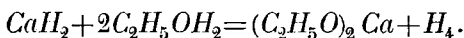
A súlyszázalékos mennyiségeket elosztva az illető atom-súlyokkal, kiadódik, hogy a calcium atomszáma úgy viszonylik a hydrogenéhez mint 2·382 : 8·64-hez, azaz egy atom calciumra négy atom kifejlesztett hydrogen esik. Egy atom calcium azonban csak két atom hydrogent fejleszt, minél fogva a másik két atom hydrogen a calciumhoz volt kötve. Ezek szerint e calciumhydrogen alkata CaH_2 . Az e képletből számított százalékos alkat a találttal összehasonlítva a következő:

	számolt	talált
calcium	95·2	94·48
hydrogen	4·8	4·32
	100·0	98·80

Az eltérések nem lényegtelenek, de azért könnyen érthetők. A calciumhydrogen a levegőn annak nedvessége következtében igen gyorsan változik és calciumhydroxyd lesz belőle. A calciumhydroxyd képződése úgy a hydrogen, mint a calcium százalékát csökkenti. A calciumhydrogen hatását vízre ezek szerint a következő egyenlettel fejezhetjük ki:



Nem érdektelen megemlíteni, hogy a calciumhydrogen nem csupán a vízre hat erősebben mint maga a calcium, hanem más hydroxydtartalmú vegyületekre is. A calcium, mint értekezésem elején említettem, a vízmentes borszeszre nem hat, ellenben a calciumhydrogen a borszeszt eléggé élénken bontja el. A borszeszszel fejlődő gáz tiszta hydrogen, minélfogva a reactio ez:



Hogy vajjon valóban calciumalcoholat keletkezik-e, most van vizsgálat alatt.

Megkísérlettem a strontium és barium electrolytikai előállítását is. A strontium előállítása sokkal nehezebb, mint a calciumé, és ritkán sikerül. A bariumot pedig eddig nekem sem sikerült előállítani. Reményem van azonban, hogy a nehézségeket leküzdhetem és e fémek elektrolysisére is biztos módot fogok találni.

Ezeket volt szerencsém ez alkalommal a tek. Akadémiának előterjeszteni. Remélhetem, hogy többször nyílik alkalmam a calcium chemiájához adatokkal járulni, a miről nem fogom elmulasztani a tek. Akadémiának jelentést tenni.

Végül kötelességem elismeréssel megemlékezni WESZELSZKY GYULA okl. gyógyszerész-mesterről, a ki dolgozatom kísérleti részében buzgósággal segédkezett.

(A M. T. Akadémia III. osztályának 1896 márczius 16.-án tartott üléséből.)

