Über das Calciumamalgam.

Von

JOHANN SCHÜRGER.

Nachdem DAVY die Alkalimetalle entdeckt hatte und die Darstellung der Erdalkalimetalle versuchte, lenkte er die Aufmerksamkeit anderer auch auf das eigentümliche Verhalten dieser Metalle. Unter anderem befaßte sich BERZELIUS¹ mit dem Calciumamalgam, welches er mittels Elektrolyse aus Calciumhydroxyd darstellte, wobei die negative Elektrode Quecksilber war. — Später stellte es KLAUER² aus Calciumchlorid mit Natriumamalgam dar, und machte dabei die Bemerkung, daß es außerordentlich leicht zersetzlich ist und daß das durch Destillation vom größten Teil des Quecksilbers befreite Amalgam hart und zähe wird und an der Luft sich mit einer weißen Oxydkruste überzieht.

Neuerdings arbeitet FERRÉ³ mit dem Amalgam und auf Vorschlag des Herrn Professor BÉLA VON LENGYEL habe auch ich mich mit dem Studium der Eigenschaften dieses Amalgams beschäftigt.

Das krystallinische Amalgam versuchte ich vor allem nach der Methode von KERP⁴ darzustellen. Es zeigte sich aber, daß man durch Zusammenschmelzen der Metalle bessere Resultate erhält.

Es gelang mir auf diese Weise das Calciumamalgam in krystallinischem Zustand herzustellen. Das zu diesem Zwecke nötige Calcium, welches im Institut in großer Menge dargestellt wurde, stellte mir Herr Professor VON LENGYEL, Direktor des Instituts, gütigst zur Verfügung.

¹ GMELIN-KRAUT, Handb. der anorg. Chemie.

² KLAUER, Ann. 10 S. 89.

³ Chem. News: 2041.

⁴ Z. anorg. Chem. 17, 1898, 284.

Das Calcium feilte ich in einer Glasglocke, durch welche fortwährend sorgfältig getrocknete Kohlensäure strömte, glänzend und mischte es in einer mit Kohlensäure gefüllten Glasröhre in verschiedenen Verhältnissen mit Quecksilber.

Bei den ersten Experimenten, bei denen ich die Menge des Quecksilbers nicht wog, gewann ich nur in der einen Röhre Krystalle; in den anderen bildete das Amalgam entweder eine feste amorphe Masse, oder es war flüssig. Nun suchte ich das Verhältniss, in welchem das Quecksilber und Calcium am zweckmässigsten anzuwenden ist und fand das Verhältniss von einem Teil Calcium und 20—22 Theilen Quecksilber am besten.

Ich stellte das Amalgam im CARIUS'schen Ofen durch 3—4 stündiges Erwärmen auf 200—220° C. dar und liess die Masse sich langsam abkühlen. Auf diese Weise gelang es mir nicht immer, bei dem ersten Erhitzen Krystalle zu gewinnen, was aber bei wiederholtem Erwärmen eintrat. Der Inhalt einer Röhre wurde nie in seiner ganzen Masse krystallinisch, sondern er bildete gewöhnlich an der oberen Seite der Röhre eine amorphe Masse, unter welcher schön ausgebildete nicht zusammenhängende freie bewegliche Krystalle waren.

Die Krystallform des auf diese Weise dargestellten Calciumamalgams war Herr Dr. JOSEF KRENNER so gütig, zu bestimmen.

Das Amalgam war wegen seiner Zersetzlichkeit nicht an die freie Luft zu bringen, man konnte daher Winkelmessungen nicht vornehmen; wegen der Undurchsichtigkeit der Krystalle konnte aber auch die Lichtbrechung nicht beobachtet werden. Es blieb daher nichts übrig als die Krystalle, soweit es ging, mit freiem Auge zu bestimmen. Er fand die Krystalle als rhombische Säulen, deren spitzwinklige Kanten abgestumpft waren und demnach wie sechseckige Säulen aussahen; an manchen Säulen konnte man aber die Abstumpfung der rhombischen Säulen ganz bestimmt wahrnehmen.

In einer der Röhren war auch nadelförmig krystallisiertes Calciumamalgam, dessen Krystalle aber ebenfalls als dünne, rhombische Säulen befunden wurden.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des krystallinischen Calciumamalgams analysierte ich den Inhalt dreier Röhren von welchen zwei rhombsäulige Krystalle, die dritte aber nadelförmige enthielt.

Ich wog das Calciumamalgam unter gereinigtem Benzol.

Die Calcium- und Quecksilberbestimmungen führte ich mit verschiedenen Mengen des krystallinischen Calciumamalgams aus. Das Quecksilber wurde in mit Salzsäure angesäuerter Lösung mit frisch bereitetem Stannochlorid reduziert. Das Calcium fällte ich auf gewöhnliche Weise als Oxalat und wog es nach dem Glühen als Oxyd.

Die zwei extremen Resultate von 10 Bestimmungen sind folgende:

3.77%	Calcium,	96.23%	Quecksilber
4.14%	„	95.86%	„

Der Mittelwert der 10 Bestimmungen ist 3.93% Calcium und 96.07% Quecksilber. Die gefundenen Werte entsprechen also der Formel Ca.Hg_6 .

Nach Bestimmung der Zusammensetzung des krystallinischen Calciumamalgams untersuchte ich seine Eigenschaften. Vor allem wurden Reduktionsversuche gemacht. Es zeigte sich, daß das Calciumamalgam als Reduktionsmittel sich ähnlich dem Natriumamalgam verhält.

Das krystallinische Calciumamalgam ist bei gewöhnlicher Temperatur gegen die meisten Gase indifferent; es kann z. B. in sorgfältig getrocknetem Wasserstoff, Stickstoff, Stickstoffoxydul wochenlang liegen ohne sich zu verändern. An feuchter Luft zersetzt es sich aber schnell, an trockener Luft wird es langsamer oxydiert; ich überzeugte mich jedoch, daß das krystallinische Calciumamalgam gegen die Gase viel indifferenter ist, wie das amorphe.

Bei hoher Temperatur verhält sich das krystallinische Calciumamalgam gegen einzelne Gase nicht so indifferent, wie bei gewöhnlicher Temperatur. So ist es z. B. gegen sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur vollständig indifferent, hingegen beim Erhitzen zersetzt es das Ammoniak in der Nähe des Siedepunktes des Quecksilbers. Das Experiment vollführte ich auf folgende Weise:

Das Amalgam befand sich in einem glänzend polierten Eisenschiffchen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, durch welche ein Strom von Kohlensäure durch eine T-förmige, mit einem Zweiweghahn versehene Röhre geleitet wurde. Durch veränderte Stellung des Hahnes wurde die Kohlensäure durch einen ununterbrochenen

Strom von Ammoniakgas ersetzt. Beim Erhitzen verdampfte das Quecksilber und kondensierte sich im kälteren Teile der Röhre. Das Erhitzen setzte ich ungefähr $2\frac{1}{2}$ Stunden fort und nach dem Erkalten nahm ich das Schiffchen im Kohlensäurestrom heraus.

Die Wirkung des entstandenen Produktes auf Wasser ist außerordentlich energisch und unter plötzlicher Gasentwicklung erwärmt sich die ganze Masse. Die so entstandenen Produkte sind Calciumhydroxyd, Ammoniak und Wasserstoff. Daraus folgerte ich, daß das Produkt aus Calciumhydrid, CaH_2 , und Calciumnitrid Ca_3N_2 , besteht, welches die obengenannten Eigenschaften hat. Das Calciumamalgam verhält sich also bei hoher Temperatur so, wie das Calcium selbst, über welches B. v. LÉNGYEL in einer seiner, der ungar. Akademie vorgelegten Abhandlungen berichtet.

Die Umwandlung ist aber viel schneller, bezw. vollkommener, weil das verdampfende Quecksilber die Masse porös macht, wodurch die Oberfläche ansehnlich vergrößert wird.

Wie ich schon erwähnte, ist das krystallinische Calciumamalgam auf Stickstoffoxydul im kalten Zustande unwirksam; beim Erhitzen jedoch oxydiert sich das Calcium und verwandelt sich in Calciumoxyd, in welchem nicht einmal Spuren von Nitrid oder von Nitrosylcalcium zu finden waren, das Quecksilber destillierte unverändert auf die kälteren Teile der Röhre.

Zuletzt untersuchte ich noch das Verhalten des Calciumamalgams zu Phosphorhydrogen. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt auch hier keine Wirkung ein, beim Erhitzen absorbierte jedoch das Amalgam gierig das Gas, und nicht nur das Calcium, sondern auch das Quecksilber verwandelte sich in die Phosphorverbindung. Das aus dem Calcium entstandene Produkt besaß dieselben Eigenschaften wie das Phosphorcalcium, es bildete eine dunkelbraune, harte Masse, welche schon an der Luft den Geruch des Phosphorwasserstoffes verbreitete; seine Wirkung auf Wasser war außerordentlich energisch und entwickelte selbst entzündlichen Phosphorwasserstoff.

Die entstandene Quecksilberverbindung bildete ein orangegelbes Sublimat; die mit Salpetersäure oxydierte Lösung gab die Reaktion der Phosphorsäure wie auch des Quecksilbers, ich glaube demnach, daß es mit dem THOMSON'schen Quecksilberphosphid identisch ist, welches gleichfalls eine orangegelbe Farbe hat. Die auf Wasser ausgeübte Wirkung des Phosphids war außerordentlich vehement; es entwickelte sich Phosphorwasserstoff.

Die Untersuchung wurde im II. chemischen Institut der königl. ungar. Universität vorgenommen. Herr Professor BÉLA v. LENGYEL unterstützte mich nicht nur mit Ratschlägen, sondern stellte mir auch eine grössere Menge Calcium von den Präparaten des Institutes zur Verfügung, wodurch meine Arbeit ausserordentlich erleichtert wurde.

*Budapest, Laboratorium des II. chem. Institutes der königl. Universität.
Direktor Dr. Béla von Lengyel, Mai 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Oktober 1900.