Mittheilungen aus dem anorganischen Laboratorium der
Königl. Technischen Hochschule zu München.

Versuche über Darstellung von Metallen der seltenen
Erden und Erdsäuren und deren Verwendung;
von *W. Muthmann* und *L. Weiss*.

IV. Ueber Calciummetall;
gemeinsam mit *Josef Metzger*.

Zu den im Nachfolgenden beschriebenen Experimental-
untersuchungen wurde metallisches Calcium verwendet, welches
theils von den „elektrochemischen Werken Bitterfeld“¹⁾ und
theils nach dem Verfahren von Ruff und Plato²⁾ von uns
selbst dargestellt worden war. Das Calcium ist immer von
einer Schicht Chlorcalcium überzogen und enthält im Innern
fast stets wechselnde Mengen von Chlorverbindungen. Das
Umschmelzen unter Chlorbaryum (oder auch unter specifisch
leichteren Salzen gelingt nicht, weil das Metall diese Salze
reducirt und weil es ausserdem an die Oberfläche steigt und

¹⁾ D. R. P. Nr. 155 433; Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, 508.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35** (3), 3612; D. R. P. Nr. 153 731.

verbrennt. Einen beträchtlichen Theil des anhaftenden Chlorcalciums kann man mit absolutem Alkohol entfernen. Die weitere Reinigung wurde in der Weise vorgenommen, dass man das Bitterfelder Calcium in einer eisernen Bombe, die durch einen dicht schliessenden, mit Kupferliderungsring versehenen Deckel verschlossen wurde, im Windofen erhitzte; man erhielt auf diese Weise geschmolzenes Metall ohne Chlorcalcium und Eisen (99,44 pC. Ca, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 0,25 pC.). Das Umschmelzen gelingt besonders leicht, wenn man in die Bombe zugleich Calciumchloridfluorid bringt; man darf aber dann höchstens bis auf helle Rothglut erhitzen, weil sonst Calciumsubchlorid entsteht. Übrigens kann man chlorfreies Metall auch sehr bequem nach den Angaben von Ruff und Plato erhalten, wenn man das Calcium bei der Elektrolyse zu einer Kugel zusammenschmelzen lässt und mit einer Platindrahtöse von der Oberfläche des Schmelzflusses wegfängt.

Specifisches Gewicht.

Arndt³⁾ bestimmte das specifische Gewicht des Bitterfelder Calciums zu 1,54, Setlik⁴⁾ zu 1,58.

Umgeschmolzenes Metall mit 99,44 pC. Calciumgehalt ergab: 1,4235 und 1,4071; der Mittelwerth ist 1,4153, also wesentlich niedriger, als Arndt und Setlik gefunden haben.

Verbrennungswärme.

Die Bestimmung wurde in der Mahler'schen Bombe ausgeführt; verwendet wurde Bitterfelder Calcium in feinen Spähnen. Ueber die Details der Apparatur und der Beobachtungsmethode siehe Seite 64.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4733.

⁴⁾ Chemiker-Zeitung **29**, 218.

Es wurden folgende Werthe gefunden:

Calcium angewandt	Gesammttem- peraturerhöhg. mit Correctur	Verbrennungs- wärme pro 1 g Calcium	Verbrennungs- wärme pro 1 Grammatom
0,3014 g	0,437° C.	4096,50 cal	} 160,194 Cal.
0,3935 g	0,541°	3905,50 cal	
0,5297 g	0,735°	3965,80 cal	
0,4540 g	0,5958°	3737,20 cal	
0,4170 g	0,591°	4036,45 cal	
0,4132 g	0,5565°	3830,95 cal	
0,3955 g	0,5547°	3986,64 cal	
0,5672 g	0,7805°	3938,28 cal	

Die abnorm niedrigen Werthe von 3737,20 cal und 3830,95 cal wurden bei Berechnung des Mittelwerthes der Verbrennungswärme nicht berücksichtigt.

Verbrennungswärme pro 1 Grammäquivalent demnach **80,097 Cal.**

Die Differenzen der Bestimmungen sind zum Theil auf einen *wechselnden* Gehalt an Chlorcalcium zurückzuführen; es ergaben sich für Calciumspähne, welche von ein und derselben Stange abgedreht worden waren, folgende Chlormengen: 1,04 pC., 0,94 pC., 0,55 pC. und 1,22 pC. Die gefundenen Werthe stellen also Minimalwerthe dar. Unter der Annahme von 1 pC. Chlorgehalt in Form von Chlorcalcium — eine Annahme, die zweifellos recht gewagt erscheint — würde der richtige Werth der Verbrennungswärme 81,32 Cal betragen; dabei ist angenommen, dass Chlorcalcium bei einer Zersetzung durch Sauerstoff keine Wärme consumirt, was nach den thermochemischen Daten wahrscheinlich ist.

Der gefundene Werth für die Verbrennungswärme ist ausserordentlich hoch im Vergleich zu früheren Angaben (75,95 Cal)⁵⁾ und zu den Verbrennungswärmen anderer Elemente. Wenn trotzdem Calciummetall als Reductionsmittel

⁵⁾ Guntz und Basset, Compt. rend. **140**, 836—64 (1905).

anderen Oxyden gegenüber sich nicht bewährt hat, so ist dies offenbar nur auf den hohen Schmelzpunkt seines Oxydes zurückzuführen; dagegen ist zu erwarten, dass Calcium auf Fluoride anderer Metalle in der Weise einwirkt, dass regulinisches Metall und eine geschmolzene Decke von Calciumfluorid entsteht, welche den Regulus vor der Verbrennung schützt. Diesbezügliche Versuche sind im Gange.

Bemerkt sei noch, dass bei der Verbrennung von chlorhaltigem Calcium im comprimierten Sauerstoff das Verbrennungsproduct stets dann völlig glasklar geschmolzen war, wenn der Chlorgehalt des angewandten Metalles mehr als 1 pC. betrug. Bei geringerem Chlorgehalt war das Oxyd nicht einmal gesintert.

Einwirkung von Calcium auf geschmolzene Salze.

In einer Eisenbombe, deren aufgeschraubter Deckel mit Graphit und Maschinenöl abgedichtet war, wurde *Chlornatrium* (80 g) und Calcium (20 g) in Spähnen erhitzt. Die Temperatur betrug etwa 950° (im Perrot-Ofen). Nach einstündigem Erhitzen war eine schneidbare, silberweisse Masse erhalten worden, die mit Wasser stürmisch reagierte, ohne dass jedoch der Wasserstoff zur Entzündung gelangt wäre. Bei der Analyse wurden gefunden 98,61 pC. Na und 0,85 pC. Ca.

Nach zweistündigem Erhitzen erhielt das Product 98,13 pC. Na und 1,31 Ca. Nach weiterem 1½ stündigem Erhitzen auf 900° wurden gefunden: 97,66 pC. Na und 1,59 pC. Ca.

Calcium reducirt also Kochsalz zu Natriummetall, indessen gelang es nicht, völlig calciumfreies Metall zu erhalten.

Die Reduction von *Kaliumchlorid* geht erst bei 1200° bis 1600° vor sich, und man erhält Kalium mit geringem Gehalt an Calcium und einer beträchtlichen Menge von Chlor, welches in Form von Subchlorid enthalten ist. Erhitzt man mehrere Stunden auf hohe Temperaturen, so erhält man einen Metallregulus, dessen Oberfläche von schönen, stahlblauen

Krystallen bedeckt ist. Durch sehr langsames Abkühlen kann man die Abscheidung der Krystalle begünstigen (bis zu 5 mm lange Säulen und Pyramiden); an der Luft zersetzen sich dieselben sehr rasch. Die Analyse ergab:

	Berechnet für	Gefunden
	K ₂ Cl	
K	68,72	75,80
Cl	31,28	24,20

Calcium (16 g) liefert mit *Chlorbaryum* (120 g) eine harte Legirung. Nach einstündigem Erhitzen erhielt man ein Product mit 16,02 pC. Ba und 82,33 pC. Ca. Nach zweistündigem Erhitzen war die Zusammensetzung 23,06 pC. Ba und 74,40 pC. Ca, nach dreistündigem Erhitzen 26,67 pC. Ba und 72,19 pC. Ca.

Diese Legirungen oxydiren sich sehr rasch an der Luft und reducirten Permanganatlösung fast augenblicklich unter Abscheidung von grünen Baryummanganat.

Ähnlich verhält sich *Chlorstrontium*.

Nach einstündigem Erhitzen: 77,64 pC. Ca, 21,36 pC. Sr,

nach zweistündigem Erhitzen: 71,61 pC. Ca, 27,25 pC. Sr,

nach dreistündigem Erhitzen: 67,37 pC. Ca, 31,47 pC. Sr.

Die Eigenschaften dieser Legirungen sind ähnlich denjenigen der Baryum-Calciumlegirung.

Zur Gewinnung von Alkalilegirungen mit höherem Calciumgehalt wurden direct Natrium und Calcium in der Bombe zusammengeschmolzen (20 g Ca, 20 g Na). Der entstandene Regulus zerfiel beim Herausnehmen in zwei Schichten, in eine obere weiche, silberweisse, schmiedbare Masse mit geringem Calciumgehalt (22,85 pC. Ca, 76,14 pC. Na und 14,44 pC. Ca, 84,24 pC. Na) und in eine untere härtere calciumreiche Legirung (80,79 pC. Ca, 18,10 pC. Na und 82,31 pC. Ca, 17,10 pC. Na). Beim Durchschneiden zeigt die calciumreichere Legirung helle Punkte, die ausgeschiedenes Natrium sind; ebenso erkennt man in der oberen calciumärmeren Schicht

durch Betupfen mit absolutem Alkohol leicht einzelne Punkte von Calciummetall. Daraus kann man wohl schliessen, dass sich die beiden Metalle in der Hitze legiren, in der Kälte aber wieder in ihre Bestandtheile auseinanderfallen.

Mit *Kalium* erhält man keine homogenen Metalllösungen, sondern Massen von sehr ungleicher Zusammensetzung. Es scheint auch, dass das Lösungsvermögen des Kaliums für Calcium bedeutend geringer ist als das des Natriums.

Versuche, durch Zusammenschmelzen von Calcium und Blei, Zinn u. s. w. in Porzellantiegeln unter Cyannatrium, in welchem Calcium untersinkt, misslingen, da das Calcium nur in erweichtem Zustande erfolgt und sich nicht mit dem Blei oder Zinn unter diesen Umständen legirt. Ausserdem findet starke Silicidbildung statt.

Einwirkung auf *Kryolith*. Calciumspähne wurden mit wasserfreiem Kryolith (Ueberschuss) in der Bombe im Windofen zwei Stunden lang auf Rothglut erhitzt. Man erhielt geschmolzenes Aluminium, welches frei von Calcium war und 99,82 pC. Aluminium enthielt.

Reduction von *Calciumborat*. Moissan⁶⁾ erhielt bei Einwirkung von Calcium auf Borsäureanhydrid stets Bor. Liess er⁷⁾ Aluminium und Zuckerkohle auf Calciumborat bei der Temperatur des Flammenbogens einwirken, so erhielt er Calciumborid (B_2Ca) als glänzend schwarzes Pulver von grosser Härte. Gulmuyden⁸⁾ erhielt Calciumborid durch Einwirkung von Calciumcarbid auf Bortrioxyd.

Lässt man metallisches Calcium auf Calciumborat in der Bombe einwirken (16 g Borat, 25 g Calcium), so erhält man bei über 1400° ein grossentheils geschmolzenes Product von schwarzer Farbe und eine geringere Menge einer gesinterten

⁶⁾ Bull. Soc. chim. (3) **21**, 897.

⁷⁾ Ann. chim. phys. (7) **9**, 264.

⁸⁾ Compt. rend. **130**, 1026.

Substanz von brauner Farbe. Wasser entwickelte damit Wasserstoff (von freiem Calcium herrührend); durch Essigsäure wurde Calciummetall völlig herausgelöst, wobei die Masse braun wird, das Borid aber nicht zersetzt wird. Die bei der Behandlung mit Säuren entweichenden Gase haben einen sehr üblen Geruch und auch das Borid hat nach längerem Auskochen immer noch diese Eigenschaft. Von Salzsäure wird das Borid zersetzt. Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass man das Borid in einem bedeckten Platintiegel mit der fünf-fachen Menge Soda aufschloss, die geschmolzene, weisse Masse in Wasser löste, den entstandenen Kalk abfiltrirte und zur Wägung brachte und im Filtrat das Bor nach Gooch bestimmte. Man erhielt:

Ca	34,30	33,92
B	66,65	68,07

Diese Zahlen weisen auf die Formel B_7Ca hin (34,19 pC. Ca, 65,81 pC. B); es ist wahrscheinlich, dass ein Gemenge von amorphem Bor und dem von Moissan dargestellten B_6Ca vorlag.