Ueber die Reduction des Chlorbaryums, Chlorstrontiums und Chlorecalciums durch Natrium;
von *H. Caron* *).

Bisher war es noch nicht gelungen, die Chlorverbindungen anderer Metalle von alkalischen Erden, als des Magnesiums, mittelst Natriums zu zersetzen. In folgender Weise läßt sich, wie ich gefunden habe, die Reduction dieser Metalle leicht bewirken.

Ich habe unter verschiedenen Umständen wahrgenommen, daß die Anwesenheit eines fremdartigen Metalls in dem geschmolzenen Salze, um dessen Zersetzung es sich handelt, oft die Operation befördert, sei es in dem es die kleinsten Theilchen des reducirten Metalles sich vereinigen läßt, sei es in dem es die Einwirkung des reducirenden Metalls, nach vorgängiger Legirung mit demselben, localisirt. Auf diese Wahrnehmung gestützt bin ich zu den Resultaten gekommen, die ich hier mittheilen will.

Ich bereite zuerst Legirungen von Natrium mit verschiedenen Metallen, Blei, Zinn, Wismuth, Antimon u. a. Die Legirungen des Natriums mit diesen Metallen bilden sich im Allgemeinen leicht, aber oft unter heftiger Entwicklung von Wärme und Licht, so daß man bei ihrer Darstellung Vorsichtsmaßregeln beobachten muß, deren genauere Beschreibung hier sich nicht in Kürze geben läßt. Damit diese Legirungen zu weiteren Operationen gut verwendbar seien, darf man sie nicht mehr als ein Dritteltheil ihres Gewichtes an Natrium enthalten lassen; doch ist dieses Zusammensetzungsverhältniß nicht durchaus erforderlich.

*) Compt rend. XLVIII, 440.

Um die Chlorverbindung eines der Metalle der alkalischen Erden, des Baryums, Strontiums oder Calciums, zu reduciren, schmilzt man sie in einem gewöhnlichen Tiegel und setzt, wenn die Chlorverbindung vollkommen flüssig und gut rothglühend ist, eine jener Natriumlegirungen zu. Man erhitzt noch einige Augenblicke, um dem Metall Zeit zu geben sich zu vereinigen; dann nimmt man den Tiegel aus dem Feuer. Es muß, und dieß ist zu beachten, in dem Tiegel mehr von der Chlorverbindung enthalten sein, als dem Gewicht des in der Legirung angewendeten Natriums entspricht. Man erhält auf diese Weise eine Metallmasse, welche krystallinisch ist und, je nachdem ein anderes Metall mit dem Natrium legirt war, ein besonderes Ansehen hat. Diese Metallmassen enthalten, wenn richtig dargestellt, nur noch Spuren von Natrium. Ich gebe hier die Analysen einiger derselben :

	Blei u. Calcium	Antimon u. Calcium	Wismuth u. Baryum
Ca	17,10	Ca 7,60	Ba 28,00
Pb	81,10	Sb 92,40 *)	Bi 72,00 *)
Na	0,32	100,00	100,00
Si u. Sn	0,52		
Mg	0,38		
Verlust	0,58		
	100,00.		

*) Aus der Differenz.

Ich spreche hier nicht weiter über den Gehalt dieser Legirungen an Erdmetallen, da derselbe je nach der Menge des Natriums, die in Form der Natriumlegirung in Anwendung gebracht war, wechselnd ist; aber bemerken will ich, daß über eine gewisse Grenze hinaus Natrium verloren geht, d. h. daß man dann verhältnißmäßig weniger reducirtes Baryum, Strontium oder Calcium erhält, als der Menge des angewendeten Natriums entspricht.

Es lassen sich solche Legirungen der Erdmetalle auch in einer und derselben Operation, und ohne daß man Natrium

dazu nöthig hat, erhalten. Es wird z. B. zur Darstellung einer Legirung von Zinn und Baryum hinreichen, ein inniges Gemenge von kohlensaurem Natron, Kohle, Chlorbaryum und staubfein zertheiltem Zinn zu erhitzen, bis sich keine Natriumdämpfe mehr entwickeln. Der dabei stattfindende Vorgang läßt sich leicht verstehen: das kohlensaure Natron und die Kohle bilden Natrium, das sich mit dem Zinn legirt und das Chlorbaryum reducirt. Ich kann indessen die Verhältnisse, welche für die Hervorbringung der Metalllegirungen in dieser Weise am vortheilhaftesten sind, nicht genauer angeben; ich habe mich damit begnügt, die Thatsache selbst festzustellen.

Diese Metalllegirungen der Erdmetalle, mögen sie in der einen oder in der anderen Weise erhalten sein, sind wahre chemische Verbindungen, die durch Hitze nicht zersetzt werden. So verlor eine aus Wismuth und Baryum bestehende Metallmasse, in einem Kohlentiegel bis zu Nickelschmelzhitze erhitzt, nur äußerst wenig an Gewicht; nur ein kleiner Theil des Baryums war durch das Kohlenoxydgas zerstört worden, das immer in solchen Tiegeln enthalten ist.

Alle diese Legirungen oxydiren sich rasch an der Luft und zersetzen, wenn sie mehr als 5 pC. von dem Erdmetall enthalten, das Wasser mit Lebhaftigkeit; das andere Metall bleibt dann unangegriffen in Form eines schwarzen Staubes.

Die Legirungen von Baryum, von Strontium und von Calcium mit Antimon entwickeln in Berührung mit Wasser Wasserstoff, welches viel Antimon in chemischer Verbindung enthält; mit der Calciumlegirung entwickeltes Gas enthielt im Liter 1,768 Grm. Antimon. Das mit Wismuthlegirungen entwickelte Gas enthält keine Verbindung von Wismuth mit Wasserstoff.

Schmilzt man in einem *gut verschlossenen* Tiegel von Eisen oder Gußeisen ein Gemenge von Chlorcalcium und Natrium

in solchen Proportionen, daß das Natrium stark überschüssig ist, und läßt man die Hitze nicht über die Verflüchtigungstemperatur des Natriums steigen, so erhält man eine Legirung von Natrium und Calcium, aus welcher sich der ganze Natriumgehalt in einem eisernen Gefäße abdestilliren läßt; aber das Calcium bleibt dann in Form eines Schwammes zurück, auf welchen oxydirende Umstände so energisch einwirken, daß man das Metall nicht mehr schmelzen kann ohne es fast gänzlich zu zerstören. Der das Calcium umgebende Kalk ist außerdem ein Hinderniß dafür, daß sich die metallischen Theilchen vereinigen. Wahrscheinlich läßt sich indessen doch der practische Theil dieses Processes so verbessern, daß man auf diese Art reines Calcium darstellen kann.

Versuche, in entsprechender Weise Legirungen von Baryum oder Strontium mit Natrium darzustellen, ergaben kein Resultat.

Diese Untersuchungen wurden in H. Sainte-Claire Deville's Laboratorium angestellt, und Letzterer war so freundlich, mit mir die Richtigkeit der hier angegebenen Resultate zu constatiren.

Ueber ein magnetisches Chromoxyd.

Bei einer Darstellung von krystallisirtem Chromoxyd nach dem von mir*) angegebenen Verfahren durch Erhitzen des Dampfes von Chromacichlorid, die ich von Hrn. Neger vornehmen liefs, bemerkte derselbe, indem er sich zur

*) Pogg. Ann. XXXIII, 341.