

Ueber die Flüchtigkeit von Baryum, Strontium und Calcium;

von Prof. *J. W. Mallet*,
University of Virginia.

Bei meinen Versuchen über die Einwirkung von Aluminium auf kohlensaures Natron in sehr hoher Temperatur *) benutzte ich einen Kalktiegel, der vor und nach dem Versuch gewogen wurde. Seine Gewichtsabnahme brachte mich auf die Vermuthung, dafs eine bestimmbare Menge von Calcium reducirt und verflüchtigt worden sein müsse. Diese Vermuthung hat sich bei genauerer Untersuchung bestätigt, und auch für Baryum und Strontium hat sich die gleiche Thatsache herausgestellt.

Die Versuche wurden in zweierlei Art ausgeführt.

a) In einen Tiegel von Bunsen'scher Hartkohle kamen 30 bis 40 Grm. Aetzkalk, aus schönem weifsem Marmor frisch gebrannt; in den Kalk wurde eine kleine Düte von Seidenpapier (etwa 0,3 Grm. wiegend) eingesetzt, welche 20 bis 25 Grm. trockene Soda und in diese eingebettet ein massives, 10 bis 20 Grm. schweres Stück Aluminium enthielt. Der Kohletiegel mit gut schließendem Deckel aus gleichem Material wurde in einen Graphittiegel eingesetzt, der Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln mit Rufs vollgestampft und endlich ein Graphitdeckel aufgelegt.

b) Ebenso, nur mit dem Unterschied, dafs Soda und Papierdüte wegblieben und das Aluminium mit dem Kalk unmittelbar in Berührung kam, entweder in drei bis vier Stücken in den Kalk eingebettet, oder als Feilspähne mit demselben gemengt.

*) Diese *Annalen* **186**, 155.

Baryt und Strontian wurden in gleicher Weise behandelt; mit Strontian machte ich nur einen Versuch nach a.

Ofen und Brennmaterial waren die gleichen wie bei meinen oben citirten Versuchen. Die Hitze wurde gewöhnlich 5 bis 6 Stunden lang unterhalten.

Dafs in der That die fraglichen Metalle aus ihren Oxyden reducirt und verflüchtigt werden, ergiebt sich

I. aus dem Gewichtsverlust der in den Tiegel gegebenen Oxyde;

II. aus der durch die Oxyde vermehrten Oxydation des Aluminiums;

III. aus der spectroscopischen Untersuchung der Flammengase.

I. Der Rückstand nach dem Erhitzen wurde in vier gesonderten Portionen untersucht, nämlich 1) das Aluminium, 2) die alkalische Erde *), 3) der ganze Kohletiegel sammt Deckel zerschlagen und gepulvert, 4) der gesammte Rufs aus dem Zwischenraum zwischen den zwei Tiegeln **). Der mehr oder weniger metallische Ueberrest von Aluminium enthielt gewöhnlich sehr wenig von der alkalischen Erde, welche theils als Aluminat, theils als Oxyd an seiner Oberfläche festsaß. In der Portion 2 wurde die angewendete alkalische Erde zum größeren Theil wieder gefunden. Auch der Kohletiegel enthielt eine nicht unbeträchtliche Menge der alkalischen Erde, welche als Aluminat in die Poren der Kohle einge drungen war. In dem Rufs endlich waren nur Spuren der alkalischen Erde zu entdecken.

Die Materialien wurden zuerst mit starker Salzsäure ausgekocht. Kohletiegel und Rufs wurden verbrannt, die Asche

*) Wenn Aluminiumfeile angewendet worden war, wurden 1 und 2 gemeinschaftlich analysirt.

***) Die Asche des Kohletiegels und die des Rufses enthielten ein wenig Kalk, der bestimmt und in Rechnung gezogen ist.

durch Schmelzen mit Natronhydrat vollständig aufgeschlossen u. s. w., wobei nicht vergessen wurde, einen kleinen Gehalt an Kieselsäure mittelst Flusssäure zu entfernen.

Obwohl die angewendeten Oxyde, Kalk, Baryt, Strontian nahezu rein und frei von Wasser und Kohlensäure waren, wurde doch ihr wirklicher Oxydgehalt als Oxalat bezüglich Sulfat in je besonderen Proben bestimmt.

Bei jedem Versuch ergab sich ein wägbarer Verlust an alkalischer Erde. Die genauen Zahlenresultate der Analysen sind selbstverständlich nicht von großer Bedeutung, da die Höhe der Temperatur im Ofen sowie ihre Dauer nicht genau gemessen werden können, immerhin mögen die folgenden Resultate hier wiedergegeben werden :

Angewendet				Verlust	Verlust auf 100 Th.
(wirklicher Oxydgehalt)					
32,171	Grm.	CaO	(a)	0,803	2,49
36,246	"	"	(a)	1,139	3,15
34,710	"	"	(b)	0,765	2,24
33,847	"	"	(b)	0,782	2,31
42,321	"	BaO	(a)	0,834	1,97
45,444	"	"	(b)	0,799	1,76
39,087	"	SrO	(a)	0,891	2,28

II. Sauerstoff kann bei diesen Versuchen das Aluminium nur aufnehmen aus der Soda, aus der alkalischen Erde und endlich aus dem in den Tiegel eindringenden Kohlenoxyd. Die Bestimmungen des in den Glührückständen noch vorhandenen metallischen Aluminiums*) ergaben aber, einmal dafs das Aluminium beim Erhitzen mit Kalk oder Baryt, jedoch ohne Sodazusatz, entschieden mehr oxydirt wird, als wenn man es für sich im leeren Kohletiegel in gleicher Weise erhitzt, in welchem letzterem Falle es nur vom Kohlenoxyd Sauerstoff erhalten kann; sie ergeben ferner,

*) Bestimmt aus dem beim Auflösen entwickelten Wasserstoff und berechnet nach der Wasserstoffmenge, welche eine Probe des gleichen Aluminiumbarren gab, von dem das angewendete genommen war.

dafs bei gleichzeitiger Anwendung von Soda und einer alkalischen Erde die Menge des gebildeten Oxyds gröfser ist, als die dem gesammten Sauerstoffgehalt der Soda entsprechende plus der auf Rechnung des Kohlenoxyds *) zu setzenden Menge. Es geht daraus hervor, dafs Kalk, Baryt u. s. w. nicht als Oxyde verflüchtigt werden, sondern erst nach vorgängiger Reduction zu Metall, was ja ohnehin viel wahrscheinlicher ist.

III. Während des Erhitzens der Tiegel wurde in kurzen Intervallen die aus dem Ofen kommende Kohlenoxydflamme mit dem Spectroscop beobachtet; in den späteren Stadien des Erhitzens konnte man die charakteristischen Linien der betreffenden Metalle deutlich sehen, obwohl das blendende Leuchten des Brennmaterials und der Ofenwand die Beobachtung sehr erschwerte. Bezüglich des Calciums würde ich hierauf nicht viel Werth legen, wenn auch die Asche der als Brennmaterial dienenden Retortenkohle nach einer Analyse, welche einer meiner Schüler ausführte, kein Calcium enthält; aber die Spectra des Baryums und Strontiums können wohl kaum von einem Material aufserhalb abstammen. Die Linien waren nur zu sehen, wenn der Ofen sehr hohe Temperatur erreicht hatte. Sie schienen deutlicher, wenn auch Soda zugesetzt worden war, als ohne diese und auch die beobachteten Gewichtsverluste scheinen zu bestätigen, dafs bei Anwendung von Soda eine stärkere Verflüchtigung der Erdmetalle eintritt, doch bin ich dessen nicht ganz sicher. Wenn es sich in der That so verhält, so würde dadurch bestätigt, dafs die Reduction des kohlensauren Natrons in zwei Stadien verläuft, wie ich in meiner früheren Notiz annahm; im ersten Stadium

*) Die Mengen des eindringenden Kohlenoxyds mußten während der Versuche sich verändern, da die Porosität des Tiegels durch beginnende Schmelzung sich änderte. Die rückständige alkalische Erde enthielt immer, namentlich bei Baryt, bestimmbare Mengen von kohlensaurem Salz und Cyanür.

bildet sich Natronaluminat unter Abscheidung von Kohle, im zweiten wird das Natronaluminat durch den Ueberschufs von Aluminium reducirt, wozu eine viel höhere Temperatur erforderlich ist, als für das erste Stadium.

Ob Kalk und Baryt bei sehr hoher Temperatur durch Natriumdampf reducirt werden, ist eine Frage von einigem Interesse. Die Angabe Davy's, das Kaliumdampf die genannten Oxyde reducire, ist zwar bezweifelt, aber so weit ich weiß durch neuere Versuche nicht bestimmt widerlegt worden. Wenn Matthiessen*) gefunden hat, das geschmolzenes Chlorcalcium durch Kalium oder Natrium nicht reducirt wird, so schließt dies nicht aus, das eine solche Reduction doch eintrete bei Temperaturen, in welchen sowohl das entstehende Chlorid oder Oxyd des Alkalimetalls, als das reducirt Erdmetall verflüchtigt werden. Bei meinen Versuchen übrigens wurde ohne Zweifel die Reduction hauptsächlich durch das Aluminium bewirkt.

Das die Metalle der alkalischen Erden etwas flüchtig sein müssen, darauf weisen bekannte Erfahrungen hin. Man weiß, das die Kalkkegel in der Knallgasflamme allmähig verzehrt werden, man kann mit Baryt, Strontian, Kalk in einer guten Löthrohrflamme die Spectren der Metalle erzeugen u. s. w. Auch die Linien der betreffenden Metalle in dem Spectrum des Sonnenlichtes und mancher Sterne geben dafür eine interessante Bestätigung. Auffallend aber ist, das solche Mengen dieser Metalle in geschlossenen Gefäßen verflüchtigt werden können; man kann danach die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden kaum mehr als so radical verschieden bezüglich der Flüchtigkeit betrachten, wie jetzt allgemein angenommen wird.

Von den Metallen der alkalischen Erden erscheint nach meinen Versuchen das Calcium als das flüchtigste, Baryum am wenigsten flüchtig. Der Analogie nach hätte ich eher das Gegentheil erwartet. Uebrigens läßt sich darüber vorerst etwas Bestimmtes kaum sagen, da die hohen Temperaturen, welche bei meinen Versuchen in Anwendung kamen, nicht gemessen oder auch nur annähernd geschätzt werden können.

*) Diese Annalen 93, 285.
