

598. Otto Ruff und Wilhelm Plato: Zur Darstellung des Calciums.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. October 1902 von Hrn. Otto Ruff.)

Die nachstehende Arbeit hatte sich die bisher ungelöst gebliebene Aufgabe gestellt, reines Calcium in beliebiger Menge auf billige und einfache Art zu gewinnen. Sie gelangte schon vor längerer Zeit zu einem befriedigenden Ergebniss, und es konnte bereits am 25. Juni cr. ein »Verfahren zur Darstellung von Calcium« zum Patent angemeldet werden. Durch eine kürzlich erschienene Arbeit von Borchers und Stockem ¹⁾, welche das gleiche Thema behandelt, aber nicht zu gleich günstigem Resultate kommt, sehen wir uns veranlasst, auch an dieser Stelle Mittheilung darüber zu machen, trotzdem uns manche Einzelheiten unseres Verfahrens noch nicht genügend durchgearbeitet erscheinen.

Man schlug bisher zwei Wege ein, um Calcium zu erhalten. Den einen, rein-chemischen, verfolgen Liès Bodart et Jobin ²⁾, Sonstadt ³⁾, Caron ⁴⁾ und Moissan ⁵⁾. Sie lassen auf Calcium-Chlorid oder -Jodid Natrium einwirken und erzielen je nach den Bedingungen, unter denen sie arbeiten, verschiedene Resultate. Aber nur das Verfahren von Moissan gestattet, wenn auch auf kostspielige und experimentell ziemlich'schwierige Weise, reines Calcium darzustellen. Den anderen Weg suchte in erster Linie Matthiessen ⁶⁾. Durch Elektrolyse eines Gemisches von Calcium- und Strontium-Chlorid in kleinen Porzellantiegeln erhält er Metallkugeln von gelber Farbe, die er als reines Calcium beschreibt, die diese Bezeichnung aber nicht beanspruchen können, da sie nach unseren Versuchen erhebliche Mengen Strontium enthalten. Frey ⁷⁾ bestätigt die Angaben des Vorigen. Moissan ⁸⁾ endlich hat gleichfalls in dieser Richtung Versuche gemacht und zwar mit Calciumjodid, deren Bedingungen er jedoch nicht näher erörtert hat und die er bald aufgeben zu haben scheint.

Unsere Versuche erstreckten sich auf beide Wege. Doch nahm die Elektrolyse unser grösseres Interesse in Anspruch, da das Verfahren von Moissan das Natrium als Ausgangsmaterial benutzt, welches doch gleichfalls elektrolytisch gewonnen werden muss.

Die elektrolytische Gewinnung des Calciums setzt, damit sie sich überhaupt ermöglichen lässt, die Kenntniss einiger Vorbedingungen

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 40, 2. October 1902.

²⁾ Annales d. Chim. et de Phys. 3, 54, 363.

³⁾ Proceedings of the literary and philos., Soc. of Manchester 1864, 243.

⁴⁾ Compt. rend. 50, 547.

⁵⁾ Compt. rend. 126, 1753; 127, 584.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 93, 277.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 183, 367.

⁸⁾ Vergl. Compt. rend. 126, 1753; 127, 584.

voraus, welche wir bereits den Versuchen Matthiessen's verdanken. Es sind dies: Die Verwendung einer eisernen Kathode und einer sehr hohen Stromdichte an derselben. Letztere erreicht man bei kleinen Elektrolysirgefässen und dementsprechend schwächeren Strömen am besten durch Verwendung dünnen Eisendrahtes. In dieser Hinsicht haben wir frühere Beobachtungen nur bestätigen können und sind mit der Feststellung der exacten Daten, welche sehr von der Temperatur abhängen, noch beschäftigt. Anders aber ist es bezüglich der bei der Elektrolyse zu verwendenden Schmelzflüsse und zwar hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Dichte und ihres Schmelzpunktes. Hier bedeuten unsere Resultate einen entschiedenen Fortschritt.

Wiederholt man die ersten Versuche Matthiessen's, welche mit geringen Abänderungen auch einem Patent von Feldmann¹⁾ zur Grundlage dienen (Letzterer verwendet als Zusatz »elektropositivere Metallsalze«), indem man ein Gemisch von Chlorcalcium mit Kalium- oder Natrium-Chlorid elektrolysiert, so erhält man ein weiches Metall, das sich als calciumhaltiges Kalium bzw. Natrium erweist. Wir konnten also auch hierin nur bestätigen, was Matthiessen selbst schon angegeben hatte. Darauf wandten wir uns zum Calcium-Strontium-Chlorid-Gemisch; wir erhielten jedoch, wie schon bemerkt, nicht reines Calcium, sondern nur eine Legirung mit 11.1 pCt. Strontium.

0.2463 g Subst.: 0.0323 g SrO. (Nach Friedheim, quantitative Analyse. S. 229).

Ausserdem beobachteten wir aber, dass das erst abgeschiedene Metall bei vorschreitender Elektrolyse sich immer leichter durch die Schmelze wieder zertheilte, sodass es nach kurzer Zeit trotz gesteigerter Temperatur nicht mehr gelingen wollte, die kleinen Metallpartikelchen zusammenzuschweissen. Nach dem Erkalten der Schmelze und Zerschlagen des Tiegels zeigte sich, dass die Tiegelwandungen stark angegriffen waren. Es übte also offenbar die abgeschiedene Metallmasse einen zerstörenden Einfluss auf die Wandungen des Tiegels aus. Indem sie aus ihnen Silicium aufnahm, verlor sie ihre leichte Schmelzbarkeit und konnte schliesslich nicht mehr als zusammenhängender Regulus gewonnen werden.

Unsere Untersuchungen ergaben, dass der Siliciumgehalt in den ersten Kugeln noch ein verhältnissmässig geringer war, dann aber schnell anstieg und endlich zu ziemlich reinem Calciumsilicid führte, das, mit Salzsäure befeuchtet, heftig detonirte. Dem entsprach auch ihre äussere Beschaffenheit. Die ersten Kugeln, welche eine Legirung von Calcium mit Strontium und wenig Calciumsilicid darstellten, waren gelb und stark metallglänzend; dieselben wurden in dem Maasse,

¹⁾ D. R.-P. 50370.

in welchem der Siliciumgehalt anwuchs, immer dunkler und schliesslich schwarz und spröde. Hierin liegt auch die Erklärung, weshalb das von Matthiessen gewonnene Metall, im Gegensatz zu dem von Moissan, eine gelbe Farbe hatte.

Diese Versuche zeigen also, dass für die Gewinnung reinen Calciums die Schmelze erstens frei sein muss von absichtlich zugesetzten Fremdmetallsalzen, zweitens von Silicium. Um der letzteren Bedingung zu genügen, müssten Porzellangefässe natürlich vermieden werden, wenn man ununterbrochen Calcium durch Elektrolyse gewinnen will. Für Laboratoriumsversuche, in denen kleine Mengen Calcium schnell und einfach dargestellt werden sollen, reichen sie aber trotzdem aus, und wir haben sie für unsere ersten Versuche, die schnell hinter einander ausgeführt werden mussten, auch weiter angewandt. Ferner sind Eisentiegel zu vermeiden, da sie durch Chlorcalciumschmelze rasch zerstört werden. Nur dünnwandige Kohletiegel können bei einiger Vorsicht zur Verwendung kommen. Zur Darstellung im Grossen hat die Technik der Elektrolyse, wie die Patentliteratur zeigt, längst mannigfachen Ersatz geboten. Man wendet Gefässe an, ähnlich, wie die von Muthmann¹⁾ beschriebenen, die durch elektrischen Gleich- oder Wechsel-Strom von innen heraus geheizt und äusserlich gekühlt werden. Dadurch bildet sich an der Tiegelfwandung eine Schmelzkruste, welche die Wandungen des Gefässes vor den schädlichen Einwirkungen der Schmelze schützt.

Man hat aber bei Verwendung solcher Gefässe, wenn man Matthiessen's oder unserem Verfahren folgt, für jedes einzelne entsprechend seinem Widerstand die nöthige Stromdichte durch besondere Versuche zu ermitteln, da es uns noch nicht möglich ist, hierfür eine allgemeine Vorschrift zu geben. Jedenfalls muss der Strom so stark sein, dass die Schmelze bei 760° im Fluss bleibt, und gleichzeitig muss die Kathode so klein sein, dass die hohe Stromdichte, durch welche offenbar die Bildung des Calciumchlorürs verhindert wird, erreicht wird. Ist die Temperatur der Schmelze zu hoch, was besonders leicht dann eintritt, wenn der Elektrolyse-Strom gleichzeitig zur Heizung dienen soll, so legirt sich die Kathode an ihrem Ende mit Calcium und es tropft eine calciumreiche Eisenlegirung ab, welche sehr hart und von rein weisser Farbe ist und mit Wasser schon in der Kälte Wasserstoff entwickelt. (Aehnliche Legirungen erhält man auch bei Verwendung von Nickelelektroden; sie sehen goldkäferfarben aus.) Wird die Stromdichte zu gross, so geht Eisen von der Kathode aus in solcher Menge in die Schmelze über, dass die Elektrolyse in Folge der Wiederausscheidung schwammiger Eisenmassen binnen Kurzem unmöglich wird.

¹⁾ Ann. d. Chem. 320, 231.

Wenn also die Frage nach einem geeigneten Gefäss principiell keine erheblichen Schwierigkeiten bot, so war die zweite der oben gestellten Forderungen doch bislang unerfüllt, denn es ist noch nicht gelungen, von reinen Calciumsalzen ausgehend, durch Elektrolyse Calcium abzuscheiden.

Elektrolysiert man nämlich unter Berücksichtigung der bisher genannten Voraussetzungen reines Chlorcalcium in der Weise, wie es Matthiessen mit seinem Calcium-Strontium-Chlorid-Gemisch macht, so erhält man je nach der Temperatur, bei welcher man arbeitet, verschiedene Resultate. Unterwirft man eine noch verhältnissmässig zähflüssige Masse der Elektrolyse, so findet man nach dem Zerschlagen des geschmolzenen Salzes an der Kathode ein röthliches bis weisses Krystallpulver, das sich von der beigemengten Schmelze kaum trennen lässt und, mit Wasser befeuchtet, lebhaft Wasserstoff entwickelt. Es scheint ein Chlorür neben basischen Salzen vorzuliegen. Bei höherer Temperatur scheidet sich das Calcium in pulveriger Form ab und setzt sich zum Theil an der Kathode als lockere Masse an, durchzieht aber sonst die ganze Schmelze; und nach dem Erkalten derselben findet man überall Hohlräume, die mit krystallinischem Calcium angefüllt sind. Versuche, das Metall zu sammeln oder die lockere Masse an der Kathode zusammenzudrücken und aus der Schmelze herauszuziehen, lieferten uns ein zu wenig befriedigendes Resultat, da es zu umständlich ist, die mitgenommene Schmelze zu entfernen. Steigert man die Temperatur in der Erwartung, alsdann ein Zusammenschmelzen der Calciumtheilchen zu erzielen, so verbrennen die Metallmengen unter äusserst lebhaftem Feuer an beiden Elektroden, auch wird durch die jetzt gesteigerte Aufnahme von Sauerstoff die Schmelze äusserst schnell basisch.

Unter anderen Bedingungen fanden wir eine Elektrolyse von reinem Chlorcalcium aber gleichwohl möglich; und zwar dann, wenn unter Verzicht auf äussere Heizung mit stärker gewählten Strömen und entsprechend dickeren Eisendrähten die Erhitzung des Kathodenraumes gerade soweit gesteigert wurde, dass sich das abgeschiedene Calcium an der Kathode in geschmolzenen zusammenhängenden Kugeln sammeln konnte. (So erlaubt auch unsere am Ende dieser Arbeit gegebene zweite Vorschrift zur Darstellung von Calcium unter den dort angegebenen Bedingungen den Ersatz der Calciumsalzmischungen durch reines Calciumchlorid.) Das geschmolzene reine Calciumchlorid hat aber der Salzmischung von Matthiessen gegenüber den Nachtheil, dass es weniger leicht schmelzbar und weniger dicht ist, als diese. Es verlangt dessen Elektrolyse daher erheblich grösseren Stromaufwand, einiges Geschick und grössere Uebung. Unser Interesse war deshalb darauf gerichtet, durch Mischen von Calciumsalzen diesen Uebelständen abzuhelfen.

Den Schmelzpunkt eines Calcium-Strontium-Chlorid-Gemisches, wie es Matthiessen verwendet (1 Mol. SrCl_2 + 2 Mol. CaCl_2), fanden wir zu 680° , dessen Dichte zu 2.65.

Die Schmelzpunkte und Dichten der reinen Halogencalciumsalze fanden wir wie folgt:

	Schmp.	D ⁹⁰
CaCl_2	780 ⁰	2.26
CaBr_2	765 ⁰	3.4
CaJ_2	740 ⁰	4.9
CaFl_2	1330 ⁰	3.16.

Mit Ausnahme der höher als 900° liegenden Schmelzpunkte haben wir alle anderen in folgender Weise bestimmt: In einem kleinen Platintiegel wurde das betreffende Salz geschmolzen und in die Schmelze ein mit einem Galvanometer verbundenes Thermo-Element eingetaucht. Ein geeigneter Rührer bewirkte, dass sich die ganze Masse gleichmässig abkühlte, bis auf der Oberfläche anschliessende Kryställchen die beginnende Erstarrung anzeigten. Dieser Punkt wurde auf dem Pyrometer abgelesen, dessen Theilung eine Genauigkeit $\pm 5^\circ$ gestattete. Um den Schmelzpunkt des Fluorcalciums zu finden, erhitzen wir einen aus diesem gefertigten Cylinder in einem elektrisch geheizten Röhrenofen von Heräus in Hanau. Ein neben ihm liegendes Thermo-Element kennzeichnete den Augenblick, in welchem er einzuschmelzen begann, mit 1330° .

Zur Bestimmung der Dichten brachten wir die geschmolzene und wieder erkaltete Substanz unter Chloroform im Pyknometer zur Wägung. Dies Verfahren hat allerdings den Nachtheil, dass die ermittelten Dichten nicht die der schmelzflüssigen Masse sind; doch sind die Schwierigkeiten, ihn zu vermeiden, so grosse, dass die Daten zu einem Vergleich wohl herangezogen werden können.

Den Schmelzpunkt des Calciums selbst giebt Moissan zu 760° und dessen Dichte zu 1.58 an.

Man sieht also leicht ein, dass bezüglich der Dichte jedes obiger Calciumsalze den Anforderungen genügen kann, während bezüglich des Schmelzpunktes Calcium-Chlorid, -Bromid und -Jodid sich nahezu gleich ungünstig verhalten. Das Calciumfluorid konnte seines hohen Schmelzpunktes wegen für sich allein überhaupt nicht in Betracht kommen.

Erheblich günstiger liegen die Verhältnisse bei Gemischen dieser Salze. So liegt der niedrigste Schmelzpunkt eines Gemisches:

100 Thl. CaCl_2 + 16.5 Thl. CaFl_2	bei 660°
100 » CaBr_2 + 8.4 » CaFl_2	» 655°
100 » CaJ_2 + 5.6 » CaFl_2	» 630° ¹⁾

ferner eines Gemisches:

100 Thl. CaCl_2 + 80 Thl. CaJ_2 + 16.7 CaFl_2	bei 580° .
--	-------------------

¹⁾ Diese Erniedrigung unterliegt bestimmten Gesetzmässigkeiten, indem nämlich die zu gleichen Gewichtsmengen der verschiedenen Salze zugesetzte Menge Fluor umgekehrt proportional ist dem Atomgewicht des betreffenden Halogens. Wir haben diese Gesetzmässigkeiten an grossem Material studirt und werden binnen kurzem Weiteres darüber berichten.

Alle diese Mischungen eignen sich nun gleich vorzüglich zur Elektrolyse, sodass sich dadurch die Verwendung von reinem Calciumchlorid vermeiden lässt. Indem wir unseren weiteren Versuchen die billigste derselben, das Calciumchlorid-Calciumfluorid-Gemisch mit dem spec. Gewicht 2.48 zu Grunde legten, fanden wir unsere Aufgabe, reines Calcium billig durch Elektrolyse zu gewinnen, im Princip gelöst.

Als Resultat unserer Untersuchung geben wir im Folgenden zwei Vorschriften zur Darstellung des Metalls, eine für kleinere Versuche so, wie sie Jedermann ohne kostspielige Apparate wiederholen kann, und eine zur Darstellung in grösserem Maassstabe in einem Muthmann'schen Gefäss. (l. c.)

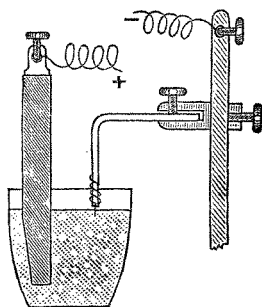
Eine Analyse unseres Calciums ergab einen Gehalt von 99.2 — 99.3 pCt. Calcium.

1. 0.3067 g Sbst.: 0.4262 g CaO. — 2. 0.1767 g Sbst. 0.2458 g CaO.

Dasselbe ist rein weiss, von der Härte 2.2–2.5, ist weicher als Gold und Wismuth und etwas härter als Blei. Seine Dichte fanden wir zu 1.59, sein Schmelzpunkt liegt bei ca. 780° ¹⁾ — Daten, welche mit denjenigen Moissan's ziemlich übereinstimmen.

Darstellung von Calcium.

I. Für Versuche im Kleinen (s. beistehende Abb.). Man schmilzt ein Gemisch aus 100 Theilen wasserfreiem Chlorcalcium mit 16.5 Theilen Calciumfluorid zusammen und zerstösst die erkaltete Schmelze zu einem groben Pulver. Dieses wird in einem Porzellan- oder Kohle-Tiegel von 4.5 cm Breite und 5.0 cm Höhe vor dem Gebläse eingeschmolzen und bei 800° , d. h. etwas oberhalb Rothglut, so wie es beistehende Zeichnung zeigt, der Elektrolyse unterworfen. Als Anode dient ein 14 mm dicker Stab aus Retortengraphit, den man sich aus Rohmaterial mit einer Metallsäge selbst leicht



machen kann. Andere Kohle wird zu stark angegriffen; sie zerstäubt und bringt Carbiddbildung hervor. Die Kathode bildet ein Eisendraht von 2 mm Stärke. Er wird zweckmässig an einem Stativ befestigt, sodass er in jeder Höhe eingestellt werden kann. An ihm wird unten ein Stahldraht von 0.4 mm Dicke angebracht, welcher der erforderlichen Strom-

¹⁾ Der Schmelzpunkt wurde so bestimmt, dass das in einer Drahtöse befindliche Calcium innerhalb einer Calcium-Chlorid-Fluorid-Schmelze erbitzt wurde, über welcher sich eine Wasserstoff-Atmosphäre befand. Das Metall wurde bei 780° weich und liess sich mittels eines dünnen Eisendrahtes aus der Oese herausstossen.

stärke von 8 Amp. so angemessen ist, dass er hellrothglühend wird. Er ragt nach unten ca. 2 mm über den dicken Draht hervor; dieses Ende wird soweit in die Schmelze eingetaucht, dass der dicke Draht die Oberfläche der Letzteren noch nicht berührt. Die Elektroden-Spannung beträgt 8 Volt. — Als Stromquelle benutzt man am besten fünf hinter einander geschaltete Accumulatoren oder Bunsen-Elemente. — Die Calciumtheilchen schiessen an den dünnen Draht der Kathode heran und schmelzen dort leicht zu einer Kugel zusammen. Wenn diese grösser wird, steigt die Stromstärke. Sie wird durch weniges Herausziehen der Kohle regulirt. Ist die Kugel gross genug, zieht man den Draht aus der Schmelze, die Kugel fällt ab, schwimmt ruhig auf der Oberfläche umher und kann mit einer Drahtöse leicht herausgezogen werden. — Bei gut innegehaltener Temperatur kann man so eine grössere Anzahl schöner Kugeln erhalten. Nach ca. einer Stunde treten in Porzellantiegeln die vorbeschriebenen Erscheinungen der Silicidbildung ein, welche beim Arbeiten in solchen Gefässen unvermeidlich sind und für continuirlichen Betrieb die besonderen Gefässe nothwendig machen.

II. Für grössere Versuche. In dem in den Ann. d. Chem. 320, Taf. 1 abgebildeten Apparat schmilzt man, der Vorschrift von Muthmann¹⁾ folgend, mit Hülfe eines Glühstäbchens aus Retortengraphit von 2 mm Dicke und 2.5 cm Länge und unter Verwendung eines Gleich- oder besser Wechsel-Stromes von ca. 45 Amp. 60 Volt das auch oben verwendete Salzgemisch ein, entfernt dann rasch das Glühstäbchen, wodurch die untere Kohle aus dem Stromkreis ausgeschaltet wird, zieht die obere Kohle bis dicht an die Oberfläche der Schmelze und macht diese zur Anode eines Stromes von 30 Volt, während als Kathode ein Eisendraht von 2 mm Dicke dient. Letztere bringt man in Berührung mit der Schmelze und regulirt nun durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen der Kohle den Strom auf 18—30 Amp.²⁾ Es muss sich am Eisendraht alsbald ein Tropfen von geschmolzenem Calcium zeigen. Sollte derselbe nicht gleich auftreten, so hebt man den Draht für einen Augenblick aus der Schmelze. Um das abgeschiedene Calcium aus der Schmelze herauszunehmen, verfährt man im Kleinen am besten ebenso, wie es unter I angegeben wurde.

Soll an Stelle des Salzgemisches reines Calciumchlorid verwendet werden, so bleiben obige Arbeitsbedingungen im Allgemeinen dieselben; doch muss, weil die Schmelze ziemlich leicht erstarrt, die Anode von Zeit zu Zeit soweit aus derselben herausgezogen werden,

¹⁾ Ann. d. Chem. 320, 231.

²⁾ Wo ein Strom von 110 Volt zur Verfügung steht, thut man gut, einen Widerstand von 3—5 Ohm vorzulegen.

bis sich ein Lichtbogen bildet, welcher die Schmelze wieder auf die für die Elektrolyse erforderliche Temperatur bringt.

Alle Vorzüge, die unsere Schmelze zur Darstellung von Calcium durch Elektrolyse bietet, machen sich auch bei der Darstellung von krystallisirtem Calcium nach dem Verfahren von Moissan¹⁾ geltend. Wir erhielten bei Verwendung von 300 Theilen Natrium auf 680 Theile unseres Calcium-Chlorid-Fluorid-Gemisches dieselben Ausbeuten, welche wir auch mit Calciumjodid erreichen konnten. Die Einzelheiten dieses Verfahrens brauchen hier nicht wiederholt zu werden. Wir begnügen uns damit, darauf hinzuweisen, dass befriedigende Ausbeuten nur bei einiger Uebung zu erzielen sind.

599. J. W. Brühl: Neuere Versuche mit Camphocarbonsäure²⁾.

[II. Mittheilung.]

(Eingeg. am 18. October 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Inhalt: Alkylierung der Camphocarbonsäureester und Verseifung der Producte. 1. Aethylierung des camphocarbonsauren Aethyls. 2. Methylierung des camphocarbonsauren Methyls. 3. Allylierung des camphocarbonsauren Methyls. 4. Allylierung des camphocarbonsauren Aethyls. Zusammenfassung.

Alkylierung der Camphocarbonsäureester und Verseifung der Producte.

Einige auffallende Beobachtungen, welche bei der Alkylierung von Estern der Camphocarbonsäure und bei der Verseifung der Producte gemacht wurden, gaben Veranlassung, diesen Gegenstand etwas genauer zu untersuchen.

1. Aethylierung des camphocarbonsauren Aethyls.

Claisen erwähnt gelegentlich³⁾, dass es ihm nicht gelungen sei, aus dem camphocarbonsauren Aethyl durch Einwirkung von Jodäthyl und Natriumäthylat ein Aethylderivat darzustellen. Der Grund des Misserfolges ist mir unbekannt, denn der gewünschte Körper lässt sich, wie ich gezeigt habe⁴⁾, in der That auf dem genannten

¹⁾ Compt. rend. 126, 1753.

²⁾ Frühere Abhandlungen: Diese Berichte 24, 3382, 3708 [1891]; 26, 290 [1893]; 35, 3510 [1902].

³⁾ L. Claisen, Ber. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. 20, 457 [1890].

⁴⁾ J. W. Brühl, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 137 [1894].