

## 4. W. Borchers und L. Stockem:

Zu den Mittheilungen der HHrn. Ruff und Plato über die Gewinnung des Calciums.

(Eingegangen am 24. November 1902.)

Die in Heft 17 des Jahrganges 35 der Berichte erschienenen Mittheilungen der HHrn. Ruff und Plato enthalten eine unbewiesene Behauptung über unser Verfahren der Calciumgewinnung (Zeitschrift für Elektrochemie 1902, 8, 757), dahingehend, dass dasselbe nicht zu gleich günstigen Resultaten gekommen sei, wie das der HHrn. Ruff und Plato. Zur Richtigstellung sehen wir uns zu den folgenden Erklärungen veranlasst:

1. Apparate und Verfahren von Ruff und Plato erfüllen lediglich die schon vor 50 Jahren von Bunsen und Matthiessen festgestellten Bedingungen zur elektrolytischen Abscheidung des Calciums:

Hohe Stromdichte an der Kathode und so hohe Temperatur der Kathode und ihrer nächsten Umgebung, dass sich das Calcium hier in geschmolzenem Zustande abscheidet.

2. Im Gegensatz hierzu haben unsere Untersuchungen ergeben, dass eine den Schmelzpunkt des Calciums übersteigende Temperatur der Kathode und ihrer nächsten Umgebung zu vermeiden ist, wenn eine befriedigende Ausbeute erzielt werden soll.

3. Oberhalb der Schmelztemperatur des Calciums löst sich das Calcium mit grosser Geschwindigkeit in geschmolzenem Calciumchlorid unter Bildung von Calciumchlorür, welches in Elektrolysirapparaten an der Anode leicht wieder in Calciumchlorid übergeführt wird. Ein der Formel  $\text{CaCl}$  entsprechendes Calciumchlorür wurde von Stockem in Form von rothen Krystallen dargestellt.

4. Indem wir das Calcium unterhalb seines Schmelzpunktes, aber doch in weichem, schwammig zusammenhängendem Zustande abscheiden, vermeiden wir die Bildung von Calciumchlorür und damit die Lösung von Calcium während der Elektrolyse in der praktisch vollkommensten Weise.

5. Indem wir ferner den Schwamm vor dem Herausnehmen pressen, erreichen wir, dass während des darauf folgenden Zusammenschmelzens des schwammig abgeschiedenen Metalles das Calcium mit einer verhältnissmässig geringen Menge von Calciumchlorid in Berührung ist, dass also nur eine verhältnissmässig geringe Menge des elektrolytisch abgeschiedenen Metalles durch Chlorürbildung verloren gehen kann.

6. Auf Grund dieser Beobachtungen und Erfahrungen stellen wir in Abrede, dass die von Ruff und Plato mitgetheilte Ausführungsart

des Bunsen-Matthiessen-Verfahrens günstigere Resultate ergeben kann als unser Verfahren; denn in den Apparaten von Bunsen und Matthiessen, also auch von Ruff und Plato, befindet sich während der Elektrolyse Calcium oberhalb seines Schmelzpunktes mit einem so grossen Ueberschuss von Calciumchlorid in Berührung, dass eine dauernde schnelle Chlorürbildung unvermeidlich ist.

Aachen, den 22. November 1902.

### 5. H. Ley und E. Holzweissig: Ueber Oxyamidine.

(Fünfte Mittheilung über Acylhydroxylamine.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. December 1902.)

Die vorliegende Untersuchung, eine Fortsetzung früherer Arbeiten über Oxyamidine<sup>1)</sup>, beschäftigt sich

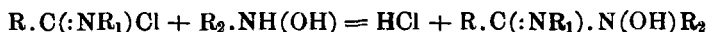
1. mit der Frage, ob die beiden Oxyamidine:  $R.C(:\overset{\alpha}{NR_1}).N(OH)R_2$  und  $R.C(:\overset{\beta}{NR_2}).N(OH)R_1$  isomere oder tautomere Verbindungen darstellen;

2. mit der Reduction der als isomer erkannten Oxyamidine.

#### I. Ueber die isomeren Oxyamidine:

$R.C(:NR_1).N(OH)R_2$  und  $R.C(:NR_2).N(OH)R_1$ .

Wie angedeutet, ist die erste Frage eindeutig dahin entschieden worden, dass die beiden Reactionen:



und



zu vollständig von einander verschiedenen Producten führen. Durch dieses wohl vorauszusehende Resultat ist bewiesen, dass eine Beweglichkeit, und zwar leichte Beweglichkeit, der Hydroxylgruppen, welche an ein dreiwertiges Stickstoffatom gebunden sind, ausgeschlossen ist. Eine leichte Beweglichkeit scheidet der Hydroxylgruppe nur dann zuzukommen, wenn diese als Ion vorhanden ist, d. h. wenn ein fünfwerthiges Stickstoffatom vorliegt, wie die Versuche von Hantzsch und Kalb<sup>2)</sup> über das Verhalten der echten Basen und Pseudobasen gezeigt haben. Der Nichtbeweglichkeit der Hydroxylgruppe in den

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 240 [1898]; 34, 2620 [1901]; 35, 1452 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 3131 [1899]; 33, 2201 [1900].