

340. K. Arndt: Ueber das metallische Calcium.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Mai 1905.)

Auf der vorjährigen Versammlung der deutschen Bunsen-Gesellschaft erwähnte van't Hoff bei Gelegenheit eines Vortrages von Rathenau über Calcium, dass ihm von Poulenc in Paris eine Legierung zwischen Calcium und Aluminium mit 25 pCt. Calcium zugesandt worden sei.

Hr. Prof. van't Hoff hatte die Freundlichkeit, mir diese Legierung zur Untersuchung zu überlassen. Ferner erhielt ich von Hrn. Prof. Mathesius Proben einer etwa 50-procentigen und einer etwa 80-procentigen Calcium-Aluminium-Legierung.

Ueber diese drei Legierungen, die ich kurz mit M_{25} , M_{50} und M_{80} bezeichne, will ich im Folgenden berichten.

1. Aeussere Eigenschaften: Die Legierung M_{25} hat ein mattes metallisches Aussehen, etwa wie Kobalt; sie ist sehr spröde und zeigt eine grobkörnige Bruchfläche.

Die Legierung M_{50} besitzt schönen Metallglanz wie Nickel, ist gleichfalls spröde und zeigt einen feinkörnigen Bruch. Beide Legierungen änderten auch bei langem Liegen an der Luft ihr Aussehen nicht.

Die dritte Legierung M_{80} war mit einer dicken, grauen Oxydschicht bedeckt, nach deren Entfernung sich eine weiss glänzende Oberfläche zeigte, die gerade wie beim reinen Calcium rasch gelb anlief. Die Sprödigkeit ist erheblich geringer wie bei M_{25} und M_{50} . Die Bruchfläche ist krystallisch und zeigt prächtige gelbe und rothe Anlauffarben. Angeschliffene Flächen zeigten manchmal helle und dunkle Muster; die Substanz war also nicht immer in sich homogen.

2. Zusammensetzung: Die Analyse ergab für M_{25} folgende Zusammensetzung: 2.3 pCt. Si; 73.1 pCt. Al; 23.4 pCt. Ca; 1.4 pCt. Cu.

Da die in üblicher Weise abgeschiedene Kieselsäure stets etwas Thonerde enthielt, so wurde sie durch Abrauchen des geglühten und gewogenen Niederschlages mit Flusssäure und Schwefelsäure als Differenz bestimmt. Das Kupfer wurde zur Controlle aus einer grösseren Menge Substanz elektrolitisch abgeschieden. Die verschiedenen analysirten Stücke zeigten nur geringe Abweichungen von den oben gegebenen Zahlen.

M_{50} war nicht ganz einheitlich; die Analyse ergab:

- a) 0.34 pCt. Si; 53.27 pCt. Al; 45.44 pCt. Ca.
- b) 0.32 » » 57.57 » » 41.79 » »

Bei M_{80} zeigten die einzelnen Stücke erhebliche Abweichungen:

- a) 0.55 pCt. Si; 11.44 pCt. Al; 80.55 pCt. Ca.
- b) 0.54 » » 7.48 » » 83.32 » »

Der Fehlbetrag an 100 ist durch Oxydation und Feuchtigkeit verursacht. Die Legierungen M_{30} und M_{80} waren mir in Papierdüten zugesandt worden.

3. Specificisches Gewicht. Das specificische Gewicht wurde wie früher unter wasserfreiem Benzol mit der Westphal'schen Wage bestimmt.

Von M_{25} zeigten zwei Stück das spec. Gewicht 2.18 bezw. 2.12.

Von M_{30} zeigten zwei Stück das spec. Gewicht 2.26 bezw. 2.38. Das Stück mit der höheren Dichte 2.38 besass die oben unter b mitgetheilte Zusammensetzung.

Für M_{80} ergab sich 1.74 bezw. 1.81.

4. Schmelzpunkt: Die Schmelzpunktbestimmungen wurden in der gleichen Weise wie früher im hohen Vacuum ausgeführt. Schmale Streifen aus der betreffenden Legierung wurden über einen Schlitten aus Eisenblech gelegt und mit einem 5 g schweren Eisencylinder belastet. Die Streifen wurden aus passenden Stücken durch mühseliges Schleifen an einer Schmirgelscheibe hergestellt. Zur Prüfung des Pyrometers wurde wieder der Schmelzpunkt des Silbers benutzt.

Die Legierung M_{25} schmolz bei 765° (corr.), M_{30} bei 1050° , M_{80} bei 600° .

Da M_{80} so wechselnde Zusammensetzung zeigte, so wurde der zur endgültigen Schmelzpunktbestimmung benutzte $\frac{1}{4}$ g schwere Streifen nach dem Schmelzen analysirt; er enthielt 15.9 pCt. Al, 82.1 pCt. Ca neben den 0.55 pCt. Si. Um dem Einwand zu begegnen, dass bei der angewandten Methode die Substanz erhebliche Mengen Eisen aus dem Eisenblech aufgenommen haben könnte, wurde die Eisenbestimmung mit Nitroso- β -naphthol nach dem von G. v. Knorre und M. Ilinski angegebenen Verfahren durchgeführt und 0.0003 g $Fe_2O_3 = 0.09$ pCt. Fe gefunden.

5. Destillation im hohen Vacuum: Aus der Legirung M_{80} destillirte bei Rothgluth reines Calcium ab, das weder Silicium noch Aluminium enthielt. Bei der Destillation von M_{30} wurde versuchsweise an Stelle des sonst benutzten röhrenförmigen Schmelztiegels aus unglasirtem Porcellan ein Rohr aus dünnem Eisenblech in das zu evacuierende Porcellanrohr eingelegt. Diese Neuerung erwies sich nicht als empfehlenswerth; denn das destillirte Metall vertheilte sich als dünne Haut über eine längere Strecke und war unrein: die Analyse ergab;

kein Si; 2.3 pCt. Al; 1.9 pCt. Fe; 95.7 pCt. Ca.

Als ein zweites Mal M_{30} im Porcellantiegel destillirt wurde, war das Calcium frei von Aluminium (und Eisen).

Es lässt sich also auch bei hohem Aluminiumgehalt Calcium von Aluminium durch einfache Destillation im hohen Vacuum trennen.

Dieser grosse Unterschied in der Flüchtigkeit beider Metalle hatte Einfluss auf die Schmelzpunktsbestimmung von M_{80} . Wurde der Metallstreifen nicht lang genug genommen und zu langsam erhitzt, so war an ihm trotz der Belastung keine Durchbiegung zu beobachten, auch wenn die Temperatur über 800° gesteigert wurde. Die nachträgliche Untersuchung ergab, dass der Streifen porös und bröckelig geworden war; Calcium war fortdestillirt und hatte eine Legirung von höherem Schmelzpunkt zurückgelassen.

Dass die Schmelzpunkte der drei untersuchten Legirungen (M_{25} 765° , M_{50} 1050° , M_{80} 600°) so grosse Unterschiede (450°) zeigen, und dass der Schmelzpunkt von M_{50} um 250° höher liegt als der der höher schmelzenden Componente (Calcium 800°), ist bemerkenswerth.

Beispiele für solches Verhalten bieten die Amalgame von Kalium und Natrium, die Aluminium-Antimon- und die Blei-Tellur-Legirungen.

Ebenso wie bei diesen Legirungen die Existenz einer Verbindung zwischen den Bestandtheilen festgestellt wurde (z. B. $PbTe$, Schmp. 917°), so dürfte auch zwischen Calcium und Aluminium eine Verbindung nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen anzunehmen sein, die ich durch weitere Untersuchungen festzulegen hoffe falls mir dazu die nöthigen Hilfsmittel zur Verfügung gestellt werden.

Ueber die Herstellung der untersuchten Legirungen erhielt ich keine Mittheilung.

Man erhält Legirungen zwischen Calcium und Aluminium, wenn man Calcium in Aluminium einträgt, das unter Chlorkalium geschmolzen ist. Unbequem ist dabei die bedeutende Wärmeentwicklung; ein Theil des Calciums verbrennt und das geschmolzene Salz wird umhergeschleudert.

Durch Elektrolyse lassen sich Calcium-Aluminium-Legirungen gewinnen, wenn man als Kathode geschmolzenes Aluminium benutzt. Bei einem gelegentlichen kurzen Versuche, bei dem ich als Kathode eine gerade zur Verfügung stehende Legirung von Aluminium und Kupfer benutzte, erhielt ich durch Elektrolyse von geschmolzenem Calciumchlorid eine Legirung, die ausser Aluminium 0.9 pCt. Si, 39.9 pCt. Cu und 9.8 pCt. Ca enthielt; ihr spezifisches Gewicht war 3.45.

Bei längerer Elektrolyse werden sich höherprocentige Legirungen ergeben. Gelingt es mir doch, mit Aluminiumkathode Legirungen von Aluminium und Baryum zu gewinnen, die bis 45 pCt. Baryum enthielten, während sich der Abscheidung des Baryums bekanntlich Schwierigkeiten entgegenstellen, die man bei Calcium leicht überwindet.

Charlottenburg, elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, 8. Mai 1905.