

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES CALCIUMS.

Vorläufige Mittheilung

Von Dr. BELA von LENGYEL.

O. M. DER AKADEMIE, PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU BUDAPEST.

Aus: «Mathematikai és Természettudományi Értesítő» (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie). Band XIV. pp. 42—49.

Bezüglich der Darstellung der Metalle auf elektrolytischem Wege war bekanntlich DAVY der Bahnbrecher, doch die Erdmetalle darzustellen gelang ihm nicht. Später entwickelte BUNSEN¹ die Darstellung des Magnesiums auf elektrolytischem Wege und arbeitete eine Methode aus, mittels welcher die Darstellung des Magnesiums und Lithiums² sicher gelingen müsse. Auf dieselbe Weise versuchte er auch die Darstellung von Calcium, Strontium und Barium; diese Versuche wurden jedoch nicht von Erfolg begleitet.

Nach BUNSEN befasste sich, die BUNSEN'schen Erfahrungen benützend, MATHISSEN³ mit der Darstellung der Erdmetalle und es gelang ihm auch unter gewissen Bedingungen Calcium zu gewinnen; doch es schied sich das Calcium meistens in kleinen Körnchen aus und verlor sich in der geschmolzenen Masse. Nur selten kam es vor, dass er einen Regulus in Grösse von einer Linse erhielt.

Trotz alledem konnte MATHISSEN die physikalischen Eigen-

¹ Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII. 137.

² Ib. XCIV. 107.

³ Ib. XCIII. 277.

schaften, so wie auch die auffallendsten chemischen Eigenschaften des Calciums bestimmen.

Auch Andere befassten sich mit der Darstellung dieses Metalles. Nach FREY * kann man mittels dem von MATHISSEN empfohlenen Vorgehen das Calcium in 2—4 Gramm schweren Regulis erhalten. LIES-BODART und JOBIN haben das Calcium aus Calciumjodid durch Natrium reducirt; die Reaction jedoch, welche bei hoher Temperatur verläuft, kommt nach DUMAS nur unter grossem Drucke zu Stande. CARON hat dieses Metall mittels Reduction von Calciumchlorid mit einem Überschuss von Natrium und Zink hergestellt und liess aus der Legirung von Zink und Calcium das Zink bei hoher Temperatur verdampfen. Unter diesen Darstellungsweisen ergiebt zweifellos die MATHISSEN'sche das Metall am reinsten; doch ist nach meinen Erfahrungen auch das auf solchem Wege gewonnene Calcium nicht gänzlich rein, sondern eisenhaltig. MATHISSEN hat nämlich das Calciumchlorid zwischen Eisenpolen elektrolysirt, so, dass der positive Pol aus einem grossflächigen Eisencylinder, der negative aber aus einem dünnen Eisendraht bestand. Es ist offenbar, dass auch das auf dem positiven Pole entstehende Eisenchlorid unter der Einwirkung des Stromes zersetzt und das Eisen sammt dem Calcium auf dem negativen Pole ausgeschieden wird. Reines, von Eisen freies Calcium kann man mittels dieses Verfahrens höchstens dann erhalten, wenn wir mit der Elektrolyse nach kurzer Zeit innehalten, nämlich dann, wenn sich das Eisenchlorid in der Masse noch nicht aufgehäuft hat. MATHISSEN arbeitete mit sechs BUNSEN'schen Elementen und jedesmal dauerte die Elektrolyse eine halbe Stunde. Nur in einem Falle — bemerkt er — gelang es ihm einen Calcium-Regulus zu gewinnen, sonst war das Metall immer in kleinen Körnchen in der Masse verstreut. Nach ihm gelingt die Erzeugung des Metalles sicherer, wenn man als positiven Pol eine grossflächige Kohlenplatte, als negativen aber einen Eisendraht verwenden und den Eisendraht während der Dauer der Elektrolyse von drei zu drei Minuten heraushebt und das angeklebte Calciumkügelchen davon ablöst.

* Ann. d. Chem. u. Pharm. CLXXXII. 367.

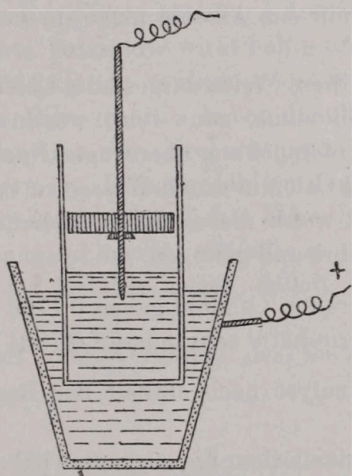
Aus alledem kann man beurtheilen, dass man für die Darstellung des Calciums im reinen Zustande bisher noch keine so sichere Methode besitzt, mittels welcher man dieses Metall in grösserer Menge erzeugen könnte. Zwar gelang es CHARON 40 Gramm des Metalles auf einmal darzustellen; doch kann man, nach meiner Ansicht, mittels seiner Methode kein reines Calcium erhalten. Es ist nämlich wahrscheinlich, dass man aus der Zink-Calcium Legirung das Zink mittels Destilliren nicht entfernen könne, und das so erzeugte Calcium nicht einmal natriumfrei sei.

Ich fing vor einem Jahre an, mich mit der Darstellung des Calciums zu beschäftigen und zwar zu dem Zwecke, damit ich dieses noch kaum bekannte Metall studiren könne. Einem derartigen eingehenden Studium stand bisher der Umstand im Wege, dass die Darstellung des Metalles in reinem Zustande und in grösserer Menge, nach den angeführten litterarischen Daten beurteilt, mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war. Vor Allem trachtete ich für die Darstellung dieses Metalles auf elektrolytischem Wege ein Verfahren zu finden, welches nicht versagt und welches reines Calcium in grösserer Menge liefert. Dieses Streben wurde von Erfolg begleitet, indem es mir heutzutage keinerlei Schwierigkeit verursacht dieses Metall in 6—15 Gramm schweren Regulis herzustellen.

Zur Erzeugung des Calciums wählte auch ich aus der schon oben angedeuteten Ursache, dass man nämlich meiner Ansicht nach nur auf dem Wege der Elektrolyse reines Calcium darstellen könne, — die Elektrolyse. Den Faden der Versuchsthätigkeit nahm ich dort wieder auf, wo ihn MATHISSEN's abgerissen hatte, wodurch ich schliesslich auf das folgende Verfahren kam.

Der elektrolytische Apparat besteht aus einem grösseren Graphittiegel mit einem Durchmesser von 7—8 cm, in welchen eine poröse Thonzelle von 3—4 cm Durchmesser derart eingefügt ist, dass die Zelle den Boden des Tiegels nicht berührt. Sowohl den Tiegel als auch die Zelle füllen wir mit wasserfreiem Calciumchlorid. Den Tiegel verbinden wir mit dem positiven Pole, in die Zelle aber tauchen wir den negativen Pol ein. Der negative Pol besteht (je nach der Stärke des Stromes) aus einem dickern oder dünnern Eisendrahte im Durchmesser von 1—2 mm, welcher

durch die Mitte einer Thonscheibe von etwas kleinerem Durchmesser, als jener der Zelle geht. Die Thonscheibe hat den Zweck, dass sie in die Zelle herabgelassen, die Berührung des geschmolzenen Calciumchlorides mit der Luft verhindere. Damit die Thonscheibe mit dem aufgelösten Calciumchlorid nicht in Berührung komme, ist an dem durchgesteckten Drahte in der entsprechenden Höhe von seiner einzutauchenden Spitze ein Reifen angebracht, welcher die in die Zelle geschobene Thonscheibe hält. Aus dem beigegebenen Querschnitte des Apparates ist die Construction



leicht zu verstehen. Nachdem das Calciumchlorid in dem Tiegel und in der Zelle geschmolzen ist, schliessen wir den Strom und füllen die Zelle mit auf die Thonplatte gestreutem, grobgepulvertem Calciumchlorid und schmelzen dessen Oberfläche. Dadurch erreicht man, dass die Zelle durch eine feste Calciumchlorid-Kruste luftdicht verschlossen wird.

Was den Strom betrifft, arbeitete ich mit viel stärkeren Strömen, als MATHISSEN. Dieser wandte eine aus sechs BUNSEN'schen Elementen bestehende Batterie an, welche einen Strom von 10—11 Volt gab. Ich arbeitete mit einem Strom von 70, jetzt sogar

von 110 Volt und leitete durch den Elektrolyt einen Strom von 10—18 Ampère. Man setzt die Elektrolyse 1—1½ Stunden lang ohne Unterbrechung fort, während welcher Zeit man darauf achten muss, dass das Calciumchlorid nicht erstarre.

Wenn der Versuch fehlerlos vor sich gegangen, so findet man das Calcium in einem Regulus von 5—15 Gramm an dem Ende des Eisendrahtes hängend, von wo es leicht ablösbar ist. Den Regulus hämmert man auf einem Ambos auseinander, wodurch das daran befindliche Calciumchlorid abspringt. Um das Calciumchlorid endgiltig zu entfernen, lässt man das Metall in wasserfreien Alkohol stehen, wo das Chlorcalcium sich ablöst. Das Metall greift den Alkohol nicht an, wenn er gänzlich wasserfrei ist.

Das auf diese Weise dargestellte Calcium ist, abgesehen von Spuren des Siliciums, ganz rein, wovon ich mich durch eine quantitative Untersuchung überzeugte. Nachdem ich eine abgewogene Quantität Calcium durch Wasser zu Calciumhydroxyd umgewandelt hatte, wurde dieses durch lebhaftes Glühen in Calciumoxyd übergeführt und gewogen.

0·5590 Gramm Calcium gaben 0·7766 Gramm Calciumoxyd
nach der Theorie hätte sein müssen 0·7824 „ „

Dieser Analyse nach enthält der Regulus 99·2% Calciummetall.

Die physikalischen Eigenschaften habe ich identisch mit den von MATHISSEN bestimmten gefunden. Das Metall hat eine gelbliche Farbe und ähnelt solchem Golde, welches mit viel Silber legirt ist. Es ist dehnbar, doch wird es, wenn man es lange hämmert, brüchig. Sein specifisches Gewicht ist fünf, bei 18° gemachten Bestimmungen zufolge im Mittelwerthe 1·5540 (nach BUNSEN und MATHISSEN 1·5778).

Das Metall verliert seinen Metallglanz an trockener Luft nicht; an feuchter Luft oxydirt es sich rasch und wird von einer graulichweissen Calciumhydroxyd-Kruste bedeckt. Wenn wir es an der Luft erhitzen, entzündet es sich und brennt mit blendendem Lichte zu Calciumoxyd. Seine Entzündungstemperatur ist eine hohe, denn man muss es bis zu lebhaftem Rothglühen erhitzen,

um es zu entzünden. In Chlor erhitzt, entzündet es sich in Rothglühen und verbrennt mit blendender Flamme zu Calciumchlorid; in Joddampf rothglühend gemacht, vereinigt es sich mit dem Jode, jedoch ohne auffallende Lichterscheinung; dagegen brennt es in Schwefeldampf bei Rothgluth mit blendender Flamme. Es zersetzt das Wasser lebhaft bei gewöhnlicher Temperatur, indem es sich zu Calciumhydroxyd verwandelt, wodurch das Wasser — da dieses Hydroxyd nur in geringem Grade löslich ist — trüb wird. Concentrirte Schwefelsäure, so wie concentrirte, rauchende Salpetersäure haben in kaltem Zustande keine Wirkung darauf; bei ihrem Siedepunkte lösen sie es mit Entwicklung von Schwefeldioxyd, respective Nitrogen-tetroxyd unter lebhaftem Schäumen auf. Concentrirte Salzsäure wirkt heftig und löst das Metall unter Hydrogenentwicklung; verdünnte löst es gleichfalls sehr ungestüm. Alle diese Eigenschaften haben die oben citirten Forscher festgestellt und ich kann ihre Beobachtungen auf Grund der meinigen nur bestätigen. In den aufgezählten Eigenschaften des Calciums tritt jedoch dessen chemische Eigenthümlichkeit noch bei weitem nicht genügend hervor, weshalb es nothwendig erscheint das Verhalten des Metalles gegen andere Körper zu studiren.

Gegenwärtig will ich vom Verhalten des Calciums zum Hydrogen sprechen.

Calciumhydrogen CaH_2 .

Diese bisher nicht bekannte Verbindung entsteht leicht durch unmittelbare Vereinigung der beiden Elemente. Das Calcium und das Hydrogen verbinden sich nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim schwachen Rothglühen sehr energisch, während das Calcium, welches das Hydrogen gierig absorbirt, lebhaft zu glühen beginnt. Wir stellen diese Verbindung in folgender Weise dar: Einige Gramm reines, glänzend geschliffenes Calcium geben wir in ein blank gereinigtes Eisenschiffchen und schieben dieses in eine glasirte Porcellanröhre, durch welche wir sorgfältig gereinigtes und mit besonderer Sorgfalt getrocknetes Hydrogen leiten. Es ist zweck-

mässig den Überfluss des aus der Porcellanröhre herausströmenden Hydrogens in ein Reservoir (eine mittels Wasser verschlossene Glasglocke oder ein aus Deville-schen Flaschen zusammengesetztes Gasometer), respective durch ein solches zu leiten, damit wir dann, wenn die Absorption des Hydrogens beginnt, über einen genügenden Hydrogenvorrath verfügen. Der zur Hydrogenentwicklung bestimmte Apparat ist nämlich nicht im Stande genügend Hydrogen zu entwickeln, wenn die Absorption beginnt. Selbstverständlich sind zwischen das Reservoir und die Porcellanröhre Trockenapparate einzufügen. Wenn aus dem Apparate die Luft gänzlich entfernt ist, wird die Porcellanröhre behutsam zum Rothglühen erhitzt und nach Beendigung der Reaction noch eine halbe Stunde lang auf dieser Temperatur erhalten. Die Porcellanröhre lassen wir in einem Hydrogenstrome abkühlen und übertragen dann rasch das gebildete Calciumhydrogen aus dem Schiffchen in eine mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehene, möglichst kleine Flasche.

Das Calciumhydrogen ist ein graulicher, formloser, erdiger Körper. In Wasser geworfen, zersetzt er das Wasser heftiger, als das Calcium selbst, und zwar in solchem Masse, dass, wenn man ein grösseres Stück auf das Wasser wirft, das sich entwickelnde Hydrogen manchmal auch entzündet und dabei die Flüssigkeit sich stark erwärmt. Im Oxygenstrome erhitzt, entzündet es sich beim Rothglühen und brennt mit blendender Flamme, während dessen schlägt sich das Wasser auf die kalten Theile der Röhre nieder.

Mit Chlor vereinigt es sich in der Rothgluth heftig, so wie Calcium selbst. In Joddampf erhitzt, wird es glühend und sprüht Funken. In Schwefeldampf erhitzt, zerfällt es zu dunkelgefärbtem Staube, und wird kaum glühend (das Calcium brennt in Schwefeldampf mit blendender Flamme). Concentrirte Salzsäure löst es ungestüm unter Hydrogenentwicklung auf; concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure sind in kaltem Zustande ganz wirkungslos oder wirken kaum, in heissem Zustande lösen sie es unter Schäumen auf. Verdünnte Schwefelsäure und noch mehr Salpetersäure greift es sehr heftig an, indem sie es in die entsprechenden Calciumsalze umwandelt.

Um die chemische Zusammensetzung des Calciumhydrogens festzustellen, habe ich die Quantität des Hydrogens, welches diese Verbindung mit Wasser entwickelt, gemessen und die Quantität des Calciums, welches in dem gebildeten Calciumhydroxyde ist, festgestellt. Die Ausführung des Experimentes ist einfach. Eine an einem Ende zugeschmolzene, mit Eintheilung versehene Röhre stellt man mit Quecksilber gefüllt in eine Quecksilberwanne. In die Röhre gibt man erst das Calciumhydrogen, dann aber Wasser. Nach 12—24 Stunden, nachdem das Schäumen aufgehört, misst man das Volumen des Gases. Aus einem anderen Theile desselben Calciumhydrogens aber bestimmt man das Calcium in der bekannten Weise. Aus dem Calciumhydrogen zweier verschiedener Darstellungen erhielt ich das folgende Resultat:

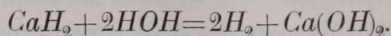
	in Gewichtsprocenten		mittlerer Werth
	I.	II.	
entwickeltes Hydrogen	8.76	8.52	8.64
Calcium	94.95	94.06	94.48

Wenn wir die Quantitäten nach Gewichtsprocenten durch die bezüglichen Atomgewichte dividiren, ergibt es sich, dass die Atomenzahl des Calciums zu der des Hydrogens sich verhält, wie 2.382 : 8.64, d. h., dass auf ein Atom Calcium vier Atome entwickeltes Hydrogen entfallen. Ein Atom Calcium jedoch entwickelt bloß zwei Atome Hydrogen, weshalb die anderen zwei Atome an das Calcium gebunden sind. Diesem zufolge ist die Formel dieses Calciumhydrogens CaH_2 . Die aus dieser Formel berechneten Gewichtsproducte sind mit der gefundenen verglichen die folgenden:

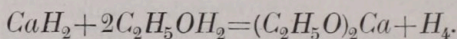
	berechnet	gefunden
Calcium	95.2	94.48
Hydrogen	4.8	4.32
	100.0	98.80

Die Abweichungen sind nicht unwesentlich, aber leicht verständlich. Das Calciumhydrogen verändert sich rasch an der Luft in Folge des Feuchtigkeitsgehaltes derselben und wird zu Calciumhydroxyd. Die Bildung des Calciumhydroxydes verringert sowohl

die Prozentzahl des Hydrogens, als auch jene des Calciums. Die Wirkung des Calciumhydrogens auf Wasser wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:



Es ist nicht uninteressant zu erwähnen, dass das Calciumhydrogen nicht bloss auf das Wasser energischer, als das Calcium, wirkt, sondern auch auf andere hydroxydhältige Verbindungen. Das Calcium wirkt, wie ich zu Beginn meiner Mittheilung erwähnte, auf wasserfreien Alkohol nicht, jedoch zersetzt das Calciumhydrogen den Alkohol sehr lebhaft. Das Gas, welches sich aus dem Alkohol entwickelt, ist reines Hydrogen, weshalb die Reaction die folgende ist:



Ob sich hiebei jedoch wirklich Calciumalkoholat bildet, ist gegenwärtig noch Gegenstand meiner Untersuchung.

Ich habe auch die elektrolytische Darstellung des Strontiums und Bariums versucht. Die Darstellung des Strontiums ist viel schwieriger, als die des Calciums, und gelingt selten. Die Darstellung des Bariums aber gelang mir bisher gar nicht. Ich habe jedoch Aussicht, dass ich die Schwierigkeiten überwinden und zur Elektrolyse dieser Metalle eine sichere Methode finden werde.

Zum Schlusse fühle ich mich noch verpflichtet zu erwähnen, dass Herr JULIUS WESZELSKY, dipl. Magister der Pharmacie, mich im experimentellen Theile meiner Arbeit eifrig unterstützt hat, wofür ich ihm meinen Dank abstatte.