

bar ist, da diese beiden Kennzahlen durch eine einfache Beziehung miteinander verknüpft, also voneinander nicht unabhängig sind. Unter Ausnutzung dieser Beziehung geben sie einen Weg an, aus der Jodzahl eines solchen Gemisches die Neutralisationszahl zu berechnen und umgekehrt. Wichtige Arbeit ist auch auf dem Gebiete der Fettuntersuchung zum Zwecke der Feststellung von Reinheit und Verfälschung geleistet worden. Es sei hingewiesen auf die von J. Großfeld und Mitarbeitern angegebene vereinfachte Vorschrift zur Ermittlung der Buttersäurezahl<sup>43</sup>), auf diejenige des Nachweises von Cocos- und Palmkernfett durch Prüfung auf Laurinsäure<sup>44</sup>), die sich auch in alkoholischen Getränken findet<sup>45</sup>), auf die von A. v. Raalte<sup>46</sup>) vorgeschlagene Xylol- und Xyloprozentzahl. Mit den Bromjodzahlen der Butter hat sich W. V a u b e l<sup>47</sup>) beschäftigt. Im Anschluß an die Baudoinsche Reaktion des Sesamöles berichtet W. Adriani<sup>48</sup>), daß darin eine Substanz vorhanden ist, die unter Einwirkung starker Salzsäure Sesamol abspaltet und auf Grund dieser Eigenschaft die charakteristische Farbreaktion liefert; er bezeichnet sie als Sesamolin. Daneben findet sich eine zweite Substanz, das Sesamin, das keine Baudoinsche Reaktion gibt. H. P. Kaufmann<sup>49</sup>) weist darauf hin, daß sich die

<sup>43)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 53, 381 [1927]; 54, 352 [1927].

<sup>44)</sup> Ebenda 56, 423 [1928].

<sup>45)</sup> Ebenda 56, 167 [1928].

<sup>46)</sup> Ebenda 53, 236 [1927].

<sup>47)</sup> Ebenda 53, 151 [1927].

<sup>48)</sup> Ebenda 56, 187 [1928].

<sup>49)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 1123 [1928].

Messung der Lumineszenz von Fetten mit dem von Pulfrich konstruierten Stufenphotometer bei der Unterscheidung von gepreßter und extrahierter Kakao-Butter bewährt hat. Auch die interferometrische Methode, ausgeführt mit dem Haber-Löweschen Flüssigkeitsinterferometer, erwies sich bei Fettuntersuchungen als sehr geeignet. Auf dem Wege des spektroskopischen Nachweises gelang ihm der Nachweis der sehr kleinen Mengen von Nickel in gehärteten Fetten.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die auf Grund rein wissenschaftlicher Versuche festgestellte leichte Austauschbarkeit der Komponenten der Glyceride, sowohl des Glycerins als auch der Fettsäuren, auch für die Lebensmittelindustrie von Bedeutung werden kann. Es wird dadurch möglich, in relativ einfacher Operation die Fettsäuren der Glyceride natürlicher Fette gegen andere auszutauschen<sup>50</sup>) und dadurch bewußt die Eigenschaften der Ausgangsstoffe zu verändern. Diese Möglichkeiten dürften u. a. insbesondere für die Margarineindustrie von Bedeutung werden. Man hat es dadurch in der Hand, Kunstprodukte herzustellen, die sogar ähnliche gemischtsäurige Glyceride enthalten wie die natürlichen Nahrungsfette<sup>51</sup>).

(Fortsetzung folgt.)

<sup>50)</sup> Vgl. W. Normann, D.R.P. Nr. 407 180. G. Schicht A.-G. u. Ad. Grün, D.R.P. Nr. 402 121.

<sup>51)</sup> Ad. Grün, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 32, 225 [1925]. K. Täufel u. W. Preiß, Dtsch. Margarine-Ztschr. 18, 348 [1929].

## Zur Kenntnis einiger neuer technischer Calciumlegierungen.

Von JULIUS MEYER und RUTH GORALCZYK,

Anorganische Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Breslau.

(Eingeg. 4. November 1929.)

Die Verwendung reinen Calciummetalls ist wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit nicht leicht, denn das Calcium hat eine große Neigung, sich nicht nur mit Sauerstoff, sondern auch mit Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel und anderen Nichtmetallen zu verbinden. Calcium findet deshalb in der Technik kaum Verwendung. Es lag nun nahe, die allzu große und störende Reaktionsfreudigkeit des Calciums durch Zusätze anderer geeigneter Metalle zu vermindern. Vom phasentheoretischen Standpunkte aus sind die Legierungen des Calciums mit den meisten anderen Metallen von Donski<sup>1)</sup> bereits eingehend untersucht worden. Aber über die technische Brauchbarkeit dieser Legierungen ist wenig bekannt. 1919 wird eine Ca/Al/Mg-Legierung von Watts und Suhm<sup>2)</sup> bei aluminothermischen Arbeiten erwähnt. Ashcroft<sup>3)</sup> berichtet 1919 von einer Ca/Pb- und von einer Ca/Mg-Legierung, von denen letztere als Reduktionsmittel für organische Verbindungen benutzt werden sollte. Im Jahre 1921 veröffentlichte die Metallbank A.-G.<sup>4)</sup> eine Notiz über Ca/Al-Legierungen, die in ihren Stahlwerken als Desoxydationsmittel verwendet werden sollten. Auch Schwefel und Kohlenstoff sollten dadurch entfernt werden. Seit mehreren Jahren hat sich eine Blei-Calcium-Legierung mit sehr wenig Calcium auch als Lagermetall bewährt.

Für unsere Untersuchungen standen uns Legierungen des Calciums mit Magnesium, Aluminium und Zink

zur Verfügung, die wir von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elektron Nord in Bitterfeld bezogen hatten. Es waren technische Produkte, die also durch kleine Mengen Eisen, Kohlenstoff, Phosphor usw. verunreinigt waren und den angegebenen Zusammensetzungen nicht genau entsprachen.

Die acht zu untersuchenden technischen Legierungen enthielten in 100 Teilen neben den entsprechenden Mengen Calcium 37,5, 30 und 20% Mg; 40% Al; 50, 35 und 30% Zn; 15% Mg und 15% Zn.

Die Legierungen wurden als grauweiße Pulver von verschiedener Korngröße geliefert, je nachdem ihre Sprödigkeit ein weiter gehendes Pulverisieren zuläßt oder nicht. Die Sprödigkeit hängt stark von der Zusammensetzung der Legierungen ab. Für eine Pulverisierung zur Feinheit von Bronze oder Emaille oder Pyroschliff usw. kommen nur ganz wenige, bestimmte Legierungen in Frage. Die Pulvergröße bewegte sich zwischen der Größe von Sand- und von Mehlteilchen.

Infolge des Calciumgehaltes sind diese Pulver gegen Luft und Feuchtigkeit nicht unempfindlich. Bei höheren Ca-Gehalten tritt infolge der Oxydation an der Luft, vor allem an feuchter Luft, eine Erwärmung ein, die bis zur Selbstentzündung gehen kann. Auch durch Bespritzen mit wenig Wasser kann die Entzündung herbeigeführt werden. Diese Calciumlegierungen verbrennen an der Luft unter Entwicklung dicken, weißen Rauches. Ein Löschen größerer brennender Mengen der gepulverten Calciumlegierungen durch Wasser ist kaum möglich und kann zu schweren Explosionen führen, da das Wasser durch die Umsetzung mit den glühenden Massen

<sup>1)</sup> Donski, Ztschr. anorgan. Chem. 57, 201 [1908].

<sup>2)</sup> Watts u. Suhm, Chem. News 99, 257 [1909].

<sup>3)</sup> Ashcroft, Trans. Faraday Soc. 14, 271 [1919].

<sup>4)</sup> D. R. P. 334 475 und 359 784.

reichlich Wasserstoff entwickelt, der dann an der Luft explosionsartig verbrennt, ein Verhalten, das ja auch von größeren Mengen brennenden Magnesumpulvers usw. her bekannt ist. Zum Löschen größerer Mengen brennender Calciumlegierungen kommt ausschließlich Kohlendioxid in Frage, während kleinere Mengen durch sehr viel Wasser fortgeschwemmt und zerteilt werden können, um so unschädlich zu werden. Beim Liegen an der Luft in ausgebreiteter Form dunkeln die Ca-Legierungen schon im Verlaufe eines Tages und verlieren ihren Metallglanz. Sie müssen daher in festverschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Infolge der Wasserstoffentwicklung aus feuchter Luft bildet sich in den Gefäßen häufig ein Überdruck. Den Verschlüssen ist deshalb besondere Sorgfalt zu widmen. Die Gewichtszunahme beim Liegen an der Luft ist beträchtlich.

Tabelle 1.

Die Gewichtszunahmen der Legierung 70 Ca, 30 Mg unter dem Einflusse der Luft.

| Anzahl<br>der Tage | Zunahme in Gewichtsprozenten |      |   |      |
|--------------------|------------------------------|------|---|------|
|                    | Beim Liegen an der<br>Luft   |      | Beim Liegen im Exsic-<br>cator neben Wasser |      |
|                    | fein                         | grob | fein  | grob |
| 2                  |                              | 24,7 |   | 14,8 |
| 3                  | 31,3                         | 33,3 | 25,6  | 20,9 |
| 4                  | 8,8                          | 24,1 | 7,0   | 18,2 |
| 6                  | 7,6                          | 10,2 |   | 11,8 |

Am widerstandsfähigsten gegen Luft zeigte sich die Ca/Al-Legierung, was wohl mit der Eigenschaft des Aluminiums zusammenhängt, sich selbst gegen den Luftangriff durch Bildung einer undurchlässigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht zu schützen.

Obwohl von Zinkpulver bei der Autoxydation unter Wasser Hydroperoxyd gebildet wird, konnten wir dies bei unseren Legierungen nicht feststellen.

Die Ursache des eigentümlichen Geruchs der trockenen Legierung nach Phosphorwasserstoff oder nach Silanen röhrt von Calciumcarbid her, das bei der Darstellung als Verunreinigung entsteht. Analytisch ließen sich zwar weder Phosphor noch Silicium nachweisen; aber beim Auffangen des Wasserstoffs wurden nach einiger Zeit im vorgelegten Wasser geringe Mengen weißer Flocken von Kieselsäure beobachtet.

Die Legierungen lösen sich fast sämtlich in verdünnter Salzsäure unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf. Die Reaktionsflüssigkeit erwärmt sich auf etwa 60°. Die Ca/Zn-Legierungen lösen sich nur langsam auf, Ca/Al-Legierungen nur in konzentrierter Salzsäure. Reines Aluminium, das gelegentlich untersucht wurde, erforderte zur vollständigen Lösung auch einen Zusatz von konzentrierter Salzsäure. Beim Behandeln der Legierungen mit Wasser erhalten wir die betreffenden Hydroxyde und meist einen dunklen Rückstand, der bei den Ca/Mg-Legierungen als Spuren von Eisen identifiziert werden konnte. Bei Ca/Al-Legierungen bleibt beim Umsetzen mit Wasser das Al, wie beobachtet, ungelöst. Die Ca/Zn-Legierungen liefern einen flockigen schwarzen Rückstand, der feinst verteiltes Zn ist. Die Farbe ist zwar ungewöhnlich; aber beim Liegen des feuchten Rückstandes an der Luft nimmt er schnell wieder die übliche graue Farbe an. Andere Verunreinigungen wurden in den Legierungen nicht festgestellt.

Da die Legierungen mit Wasser reagieren, tauchte der Gedanke auf, sie als Trocknungsmittel für Alkohol, Äther und ähnliche Spuren von Wasser enthaltende

Stoffe zu verwenden. Die Legierungen setzen sich aber kaum mit dem Wasser des verdünnten Alkohols um.

Danach bestimmten wir die Schüttgewichte der verschiedenen Legierungen, d. h. das Verhältnis des Gewichtes einer bestimmten, lose geschütteten Substanzmenge zu dem von dieser Substanzmenge eingenommenen Volumen. Dazu wurde ein geeichter 10-cm³-Meßkolben, leer gewogen, mit Legierung bis zur Marke gefüllt; durch geringes Klopfen wurden große Hohlräume im Innern vermieden. Die Gewichtsdifferenz, durch 10 dividiert, ergab das gesuchte Schüttgewicht (Tabelle 2). Auf diese Weise wurden auch die Werte der verwitterten Legierungen festgestellt.

Tabelle 2.  
Die Schüttgewichte der Legierungen.

| Legierung | % Gehalt   | Frische<br>Legierung | Verwitterte<br>Legierung |
|-----------|------------|----------------------|--------------------------|
| Ca/Mg     | 62,5/37,5  | 0,86                 | 0,73                     |
| "         | 70/30 fein | 0,86                 | 0,82                     |
| "         | 70/30 grob | 0,73                 | 0,73                     |
| "         | 80/20      | 0,56                 | 0,59                     |
| Ca/Al     | 60/40      | 1,1                  | 1,1                      |
| Ca/Zn     | 50/50      | 1,5                  | 1,1                      |
| "         | 65/35      | 1,3                  | —                        |
| "         | 70/30      | 1,3                  | —                        |
| Ca/Mg/Zn  | 70/15/15   | 1,04                 | 0,87                     |

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes geschah unter Toluol, das mit Natriumdraht getrocknet war.

Tabelle 3.  
Die spezifischen Gewichte der Legierungen.

| Legierung | % Gehalt   | Frische<br>Legierung | Verwitterte<br>Legierung |
|-----------|------------|----------------------|--------------------------|
| Ca/Mg     | 62,5/37,5  | 1,53                 | 1,60                     |
| "         | 70/30 fein | 1,55                 | 1,96                     |
| "         | 70/30 grob | 1,53                 | 1,90                     |
| "         | 80/20      | 1,43                 | 1,89                     |
| Ca/Al     | 60/40      | 2,04                 | 1,86                     |
| Ca/Zn     | 50/50      | 2,54                 | 2,34                     |
| "         | 65/35      | 2,20                 | —                        |
| "         | 70/30      | 2,20                 | —                        |
| Ca/Mg/Zn  | 70/15/15   | 1,83                 | 1,77                     |

Für einige Verwendungszwecke dieser Calciumlegierungen kommt ihre Fähigkeit in Betracht, sich mit Wasser und wässrigeren Lösungen unter Wasserstoffentwicklung umzusetzen. Die von 1 g Legierung entwickelte Wasserstoffmenge bezeichnen wir als ihren Wirkungswert. Zu dessen Bestimmung wurde eine abgewogene Substanzmenge in einem kleinen Gläserchen in einen Kjeldahlkolben geworfen, der mit Wasser, Säuren usw. beschickt war und mit einem Azotometer in Verbindung stand. Mit verdünnter Salzsäure setzten sich sämtliche Legierungen vollständig um; nur die Ca/Al-Legierung wird erst von konzentrierter Salzsäure aufgelöst. In destilliertem Wasser bleiben Hydroxyde zurück. In Säuren ist die Gasentwicklung in 10 bis 20 Minuten beendet, während in destilliertem Wasser 3–4 Stunden notwendig sind.

In Tabelle 4 sehen wir die Wirkungswerte, die bei der Umsetzung der Legierung mit Wasser erhalten worden sind. Sie sind bei den Legierungen, die Al oder Zn enthalten, bedeutend niedriger als die aus saurer Lösung erhaltenen; da Al und Zn mit Wasser nicht reagieren, können sie auch keinen Wasserstoff entwickeln.

In Tabelle 5 sind die Wirkungswerte einiger verwitterter Legierungen zusammengestellt. Die starke Oxydation der Legierungen äußert sich in sehr kleinen Wirkungswerten.

Tabelle 4.  
Die Wirkungswerte der Legierungen.

| Legierung | % Gehalt   | Einwage<br>in g  | HCl-Lösungen | Wirkungswerte in<br>cm³ H₂ bei 0° und<br>760 mm prog Legier.<br>ber. gef. Mittel-<br>wert | H₂O-Wert       |
|-----------|------------|------------------|--------------|---|----------------|
| Ca/Mg     | 62,5/37,5  | 0,0560<br>0,0593 | n/2 HCl      | 695,2<br>630,1  | 643,4<br>630,1 |
| "         | 70/30 grob | 0,0531<br>0,0652 | n/2 HCl      | 668,0<br>553,2  | 545,1<br>526,3 |
| "         | 70/30 fein | 0,0505<br>0,0635 | n/2 HCl      | 668,0<br>554,2  | 566,1<br>541,1 |
| "         | 80/20      | 0,0521<br>0,0730 | n/2 HCl      | 631,7<br>501,8  | 471,0<br>456,8 |
| Ca/Al     | 60/40      | 0,0512<br>0,0748 | n/2 HCl      | 666,4<br>439,0  | 583,1<br>526,2 |
| Ca/Zn     | 50/50      | 0,0565<br>0,0844 | n/2 HCl      | 451,1<br>411,7  | 421,8<br>400,6 |
| "         | 65/35      | 0,0615<br>0,0737 | n/3 HCl      | 483,4<br>412,6  | 437,1<br>427,9 |
| "         | 70/30      | 0,0649<br>0,0656 | n/3 HCl      | 494,3<br>415,1  | 410,1<br>412,6 |
| Ca/Mg/Zn  | 70/15/15   | 0,0540<br>0,0796 | n/5 HCl      | 581,1<br>507,3  | 485,3<br>483,4 |
|           |            |                  |              |   | 383,3          |

Tabelle 5.  
Die Wirkungswerte einiger verwitterter Legierungen.

| Legierung | % Gehalt   | HCl-Lösung | gef. Wirkungswert |
|-----------|------------|------------|-------------------|
| Ca/Mg     | 62,5/37,5  | n/2 HCl    | 42,7<br>49,1      |
| Ca/Mg     | 70/30 fein | n/2 HCl    | 42,7<br>49,1      |

Von großer Bedeutung für technische Zwecke, insbesondere für die Herstellung porösen Leichtbetons und für Reduktionszwecke, ist die Geschwindigkeit, mit der Wasserstoff entwickelt wird. Um ein vergleichbares Maß für diese Reaktionsgeschwindigkeit zu bekommen, haben wir die innerhalb 20 Minuten entwickelten Gasmengen gemessen, und zwar in derselben Vorrichtung, in der wir den Wirkungswert bestimmt hatten. Diese Reaktionsgeschwindigkeit wurde nicht nur in Säuren und Wasser, sondern auch in wässerigen Lösungen verschiedenster Natur bestimmt, um den Einfluß dieser Zusätze zu erkennen.

Zwischen destilliertem und Leitungswasser besteht ein erheblicher Unterschied im Lösungsvermögen, indem wahrscheinlich die im Leitungswasser befindlichen Salze hemmend wirken. Eine Legierung Ca/Al 50/50%, die vier Monate gestanden hatte, gab infolge ihrer Oxydation in destilliertem Wasser nur 97,8 cm³ H₂, in Leitungswasser sogar nur 78,8 cm³.

Die Chloride beschleunigen die Auflösungsgeschwindigkeit, während sie von den Nitraten merklich verlangsamt wird. Höhere Konzentration oder Temperatursteigerung ändern nichts an der Trägheit der Reaktion. Man hat den Eindruck, als wenn sich auf der Oberfläche der reagierenden Legierung eine schützende Schicht von Hydroxyd oder Oxyd bildet, die eine weitere Umsetzung unmöglich macht. Das Zink scheidet sich in einer Nitratlösung immer grauweiß aussehend ab, in anderen Salzlösungen tiefschwarz.

Wenn man das gesamte Tatsachenmaterial überblickt, so kommt man zu dem Schluß, daß die Anionen für die Lösungsgeschwindigkeit eine sehr viel größere Bedeutung als die Kationen besitzen. Diese Tatsache ist jedoch auf einige Gruppen beschränkt und nimmt stark ab, je mehr wir uns den amphoteren Elementen des periodischen Systems nähern. Der Grund für den augenfälligen Einfluß einzelner Säuregruppen, wie z. B. der Halogene, auf die Umsetzungsgeschwindigkeit der Ca/Zn-Legierung von der Zusammensetzung 50/50% ist in der Möglichkeit zu suchen, leichtlösliche Salze zu bilden. Anders ausgedrückt würde es heißen: Es entstehen bei der Reaktion der Legierung mit einer Chloridlösung keine schwer löslichen Produkte, welche die weitere Umsetzung erschweren oder hindern könnten. Diese Annahme würde als Erklärung für die geringeren Werte bei der Umsetzung in Sulfat- und Carbonatlösungen geeignet sein. Diese Theorie läßt sich aber nicht auf die Nitrato anwenden; denn auch Calciumnitrat ist leicht löslich. Um die sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeitswerte aus Nitratlösungen verständlich zu machen, muß man an die Möglichkeit denken, daß bei der Reaktion Hydroxyde oder Oxyde entstehen. Der eigentümliche weiße Beschlag auf den Zinkflocken wäre wohl auch eine augenfällige Stütze der obigen Annahme.

Die Bedeutung der Kationen für die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Auflösen von Legierungen in Salzlösungen und für die daraus bestimmten Wirkungswerte ist gering. Das NH₄-Ion fällt ein wenig aus der Reihe der Leichtmetalle heraus; aber es fehlen ihm auch sonst manche Metalleigenschaften.

Zum Vergleich haben wir auch die Lösungsgeschwindigkeit technischer Calciumspäne untersucht.

1 g Ca entwickelt mit reinem Wasser in 20 Minuten 403,7 cm³ H₂. Dieser Wert sei wieder die Grundlage zum Vergleich mit den übrigen Größen, die in Wasser mit verschiedenen Zusätzen gefunden wurden.

Tabelle 6.  
Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von Calcium.  
(Theor.: 559,2 cm³/g, prakt. 483,5 cm³/g.)

|     | OH                                  | Cl                               | SO₄                    | SO₃                   | CO₃                    |
|-----|-------------------------------------|----------------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| H   | 403,7<br>(459,3)                    |                                  |                        |                       |                        |
| Na  | $\frac{n}{5} : 94,0$<br>$2n : 14,4$ | $\frac{n}{8} : 389,4$<br>(491,5) | n : 321,4              | $\frac{n}{6} : 199,1$ |                        |
| NH₄ | $\frac{n}{2} : 429,9$<br>5n : 319,2 |                                  | $\frac{n}{10} : 500,5$ |                       | $\frac{n}{10} : 380,9$ |
| Ca  | $\frac{n}{20} : 430,0$<br>(483,5)   | $\frac{n}{100} : 498,9$          |                        |                       |                        |

Die Werte zeigen also wieder, daß die Chloride den stärksten positiven Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Ca haben. Daneben, zwar nicht ganz als Einzelfall, jedoch ein wenig aus der Reihe herausrückend, steht die starke Wirkung des Kations „NH₄“. Beide Tatsachen glauben wir mit Hilfe der früheren Überlegungen erklären zu können.

Durch Zusatz von Zink wird die Reaktionsgeschwindigkeit des Calciums herabgesetzt, aber dieser hemmende Einfluß ist gut, denn dadurch wird das Ca z. B. zu einem in der Praxis brauchbaren Treibmittel, zu einer Substanz, die als Lockerungsmittel für

dichte Baustoffe Verwendung findet<sup>5)</sup>). Seine große Reaktionsfähigkeit wirkt sich in der Legierung nicht mehr in einem sehr kurzen Zeitraume aus, sondern wird auf einen größeren verteilt.

Bei den Ca/Zn-Legierungen ist das Verhältnis Ca/Zn = 65/35% von Wichtigkeit, denn diese Legierung läßt sich besonders leicht pulverisieren. Die Teilchen sind staubfein.

Die erhaltenen Wirkungswerte sind in Tabelle 7 enthalten.

Tabelle 7.

Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von Ca/Zn : 65/35 %.  
(Theor.: 483,4 cm<sup>3</sup>/g, prakt.: 427,9 cm<sup>3</sup>/g.)

|    | OH                                  | Cl                                  | SO <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub>                               | Lg + Zement                    |
|----|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|---|--------------------------------|
| H  | 0° : 201,5                          | $\frac{n}{3} : 412,6$               |                 | $\frac{n}{20} : 63,0$                         | H <sub>2</sub> O Leg.          |
|    | 20° : 192,4<br>(260,1)              | $\frac{n}{3} : 434,1$               |                 | 70 cm <sup>3</sup> + 1,0 % : 175,2<br>(284,7) |                                |
|    | 20° : 193,7                         | $\frac{n}{3} : 437,1$               |                 | $\frac{n}{2} : 58,2$                          | 7 „ + 1,0 % : 153,0<br>(222,2) |
| Na | n : 299,9                           |                                     |                 | 7 „ + 0,8 % : 130,2<br>(211,9)                |                                |
|    | n : 313,5                           |                                     |                 |   |                                |
| Mg | $\frac{n}{3} : 282,4$               |                                     |                 | 70 „ + 0,6 % : 171,2<br>(291,1)               |                                |
| Ca | $\frac{n}{30} : 0^{\circ} : 112,1$  | $\frac{n}{60} : 0^{\circ} : 128,1$  |                 | 4,5 „ + 0,4 % : 144,2<br>(229,6)              |                                |
|    | $\frac{n}{30} : 20^{\circ} : 184,3$ | $\frac{n}{60} : 20^{\circ} : 235,4$ |                 | 4,5 „ + 0,4 % : 114,1<br>(221,0)              |                                |
|    | $\frac{n}{30} : 50^{\circ} : 349,5$ | $\frac{n}{60} : 50^{\circ} : 339,2$ |                 | 4,5 „ + 0,1 % : 150,5<br>(204,6)              |                                |
| Al |                                     |                                     | n 50° : 87,8    |   |                                |

Die Hydroxydlösungen beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit der Legierung negativ; eine Temperaturerhöhung steigert sie auf den doppelten Wasserwert; vgl. Ca(OH)<sub>2</sub> in Tabelle 7.

Bei Zusatz von Chloriden erhielten wir die höchsten Werte. Sie überschreiten den Vergleichswert um 54 bis 61%.

Auch die Sulfate erhöhen die Umsetzungsgeschwindigkeit der Legierung. Die Zahlenwerte wachsen bis auf 21% über den Normalwert. Bei einer Temperatur von 50° C beträgt die Zunahme der Anzahl cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> pro Gramm Legierung 74% des Wasserwertes. Diese Beobachtungen müssen wohl mit der gesteigerten Reaktionsfähigkeit erklärt werden.

Interessant sind die geringen Werte aus Nitratlösungen. Die Temperatur spielt keine Rolle. Auch die Salpetersäure selbst vermag die Geschwindigkeit nicht zu erhöhen. Sie löst nicht einmal die gesamte Legierung auf. Die Reaktion bleibt weit vor dem Ende stehen.

Die hier angeschlossenen Versuche, Legierung in Gegenwart von Zement oder von einem Zement-Sand-Gemisch mit Wasser reagieren zu lassen, sollen zeigen, daß die vorhandene Menge Legierung auf die Geschwindigkeit der Reaktion kaum einen Einfluß hat. In einer kleinen Wassermenge setzt sie sich ein wenig langsamer um, als bei Anwesenheit von sehr viel Wasser. Auf diese Weise lassen sich die größeren Werte erklären.

Bei der nun zu besprechenden Legierung: Ca/Zn : 70/30% wächst die Reaktionsfähigkeit noch um einige Grade. Der theoretische Wirkungswert: 494,3 cm<sup>3</sup>/g Legierung, der praktische: 412,6 cm<sup>3</sup>/g sind größer als bei Ca/Zn : 50/50%. Sie sind etwa die gleichen wie bei Ca/Zn : 65/35%. Der höhere Prozentgehalt an Ca gibt auch die größere Möglichkeit einer Veränderung der Legierung durch den Sauerstoff der Luft. Hand in Hand damit geht das beobachtete Sinken des Wirkungswertes

gegenüber der Legierung Ca/Zn : 65/35%. Aber die Anzahl cm<sup>3</sup> Wasserstoff pro Gramm Legierung, die in 20 Minuten aus Wasser freiemachen werden, ist zum Teil größer als bei der vorher behandelten Legierung: Ca/Zn : 65/35%. Die Reaktionsgeschwindigkeit stieg also.

In Gegenwart von Zement halten sich die Reaktionsgeschwindigkeitswerte etwa in gleicher Höhe, jedoch liegen sie tiefer als in reinem Wasser. Die Größe der Einwage ist bisweilen von Bedeutung. Eine sehr kleine Legierungsmenge gibt in 20 Minuten eine verhältnismäßig sehr kleine Wasserstoffmenge. Es läßt sich also ganz allgemein sagen, Calciumhydroxyd, <sup>n</sup><sub>20</sub>, ergibt mit der Legierung einen größeren Wirkungswert.

In Tabelle 8 ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Legierung Ca/Zn/Mg : 70/15/15% wiedergegeben.

Tabelle 8.

Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von Ca/Mg/Zn : 70/15/15%.  
(Theor.: 581,1 cm<sup>3</sup>/g, prakt.: 483,4 cm<sup>3</sup>/g.)

|                 | OH                      | Cl                     | J | SO <sub>4</sub>                           | NO <sub>3</sub>                              | CO <sub>3</sub>      |
|-----------------|-------------------------|------------------------|---|---|--|----------------------|
| H               | 20° : 169,8<br>dst.     |                        |   |   |  |                      |
|                 | 20° : 176,2<br>Ltg.     | 483,4<br>Mittelw.      |   |   |  |                      |
|                 | 20° : 174,1<br>ger. Lg  |                        |   |   |  |                      |
| Na              | $\frac{n}{4} : 69,8$    | $\frac{n}{4} : 344,4$  |   | $\frac{n}{2} : 283,0$                     |  | $\frac{n}{2} : 59,6$ |
|                 | „ : 81,3                | 20 : 388,0             |   |   |  |                      |
| K               | $\frac{n}{200} : 306,8$ |                        |   |   |  |                      |
|                 |                         |                        |   |   |  |                      |
| NH <sub>4</sub> | $\frac{n}{100} : 346,2$ | $\frac{n}{10} : 409,4$ |   |   |  | $n : 332,8$          |
|                 | 5n : 128,3              | “ : 415,5              |   |   |  |                      |
| Ca              | $\frac{n}{20} : 150,2$  | $\frac{n}{10} : 292,1$ |   | $\frac{n}{50} : 280,1$ 2H <sub>2</sub> O  |  |                      |
|                 | 20 : 261,8              | “ : 381,2              |   | “ : 284,4<br>ger. Lg 1/2 H <sub>2</sub> O |  |                      |
| Mg              | “ : 298,1               |                        |   | “ : 229,7<br>“ : 273,8<br>50° : 348,2     |  |                      |
|                 |                         | $\frac{n}{2} : 442,1$  |   |   | $\frac{n}{2} : 59,9$<br>ger. Lg<br>“ : 63,0  |                      |
| Zn              | $\frac{n}{2} : 308,0$   | $n : 179,8$            |   |   | $\frac{n}{2} : 10,2$                         |                      |
|                 | Was. fr.                |                        |   |   | “ : 59,8<br>“ : 7,3<br>ger. Lg<br>54° : 88,4 |                      |
| Al              | $\frac{n}{2} : 469,4$   |                        |   |   | $\frac{n}{2} : 76,8$                         |                      |
|                 | Was. fr.                |                        |   |   |  |                      |

Legierung + Zement/Sand 1 : 4.

| H <sub>2</sub> O                         | % Lg | H <sub>2</sub> O                  | % Lg |
|--|------|-----------------------------------|------|
| 4 cm <sup>3</sup> + 0,4% : 208,7 (260,0) |      | 5 cm <sup>3</sup> + 0,25% : 202,3 |      |
| 4 cm <sup>3</sup> + 0,4% : 201,8 (279,9) |      | 5 cm <sup>3</sup> + 0,1% : 112,1  |      |

Der Wasserwert dieser Legierung bleibt nach 20 Minuten um ein Drittel hinter dem entsprechenden Wert der Legierung Ca/Zn : 70/30 trotz gleichen Ca-Gehaltes zurück. Der Grund dafür ist noch nicht ganz erkannt; wahrscheinlich trägt an dem niederen Wert auch das Mg die Schuld; es ist in reinem Zustand stets mit einer Oxydhaut bedeckt, welche die Umsetzung mit Wasser erschwert. Etwas Ähnliches müssen wir in der Legierung annehmen. Sind dagegen Anionen in der Lösung, die sich mit Mg leicht umsetzen, so scheint die Oxydschicht weniger störend zu sein und wird schnell weggelöst. Wir finden deshalb die kleinen Werte auch hauptsächlich bei der Umsetzung mit Hydroxylverbindungen. Zwar erhöht Ammoniak wieder

<sup>5)</sup> Julius Meyer u. K. Pukall, Chem.-Ztg. 51, 757 [1927].

einmal die Reaktionsgeschwindigkeit, aber es gehört ja meist zu den Ausnahmen. Auch die gesättigte Lösung von Calciumhydroxyd ergibt mit der Legierung einen größeren Wert; dafür ist hier keine Erklärung vorhanden.

Die in Gegenwart von Nitraten der verschiedensten Metalle beobachteten Werte sind wieder erstaunlich niedrig.

Wenn wir nun auf das über die Legierung Ca/Mg/Zn : 70/15/15 gesammelte Material zurückblicken, so haben wir eine besonders wirksame Legierung vor uns. Als Treibmittel würde sie sehr gute Dienste leisten, zumal die Anwesenheit von Ca-Salzen, wie sie im Zement vorhanden sind, einen günstigen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umsetzung hat. In unserem Laboratorium hat sie oft zur Herstellung von porösem Beton gedient und gute Werte geliefert<sup>7)</sup>. Aber den Ca/Zn-Legierungen gegenüber ist sie etwas teuer, denn sie enthält das durch seine Gewinnung noch kostspielige Magnesium.

Auffallend träge erwiesen sich die Ca/Al-Legierungen. Eine Aktivierung gegenüber dem Wasser trat nicht ein.

Erheblich reaktionsfreudiger sind die Ca/Mg-Legierungen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Legierung Ca/Mg 62,5/37,5% ist in Tabelle 9 wiedergegeben. Wegen

für die Herstellung von porösem Beton. Es darf nicht vergessen werden, daß zu den in der Baupraxis gewünschten Eigenschaften der Treibmittel auch eine gewisse Langsamkeit der Umsetzung nötig ist<sup>7)</sup>. Die Gasentwicklung soll nämlich erst beendet sein, wenn der Zement zu erhärten beginnt. Die Umsetzung von Ca/Mg : 80/20% mit Wasser wird aber wahrscheinlich schon beendet sein, ehe der vorgenannte Zeitpunkt eingetreten ist.

Der erfahrene Baufachmann wird deshalb am meisten die Legierung: Ca/Mg/Zn : 70/15/15% oder eine der Ca/Zn-Legierungen, Ca/Zn : 50/50% ausgenommen, für seine Zwecke verwenden. Die Versuche unseres Laboratoriums, porösen Beton mit Hilfe der besprochenen Legierungen herzustellen, sind inzwischen in die Praxis übertragen worden<sup>8)</sup>.

Nach Festlegung des Wirkungswertes und der Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Calciumlegierungen haben wir versucht, mit ihrer Hilfe organische und auch unorganische Stoffe zu reduzieren und zu hydrieren. Wir benutzten die Apparatur, die wir zur Bestimmung der beiden genannten Eigenschaften bereits verwendet hatten. Im Kölben wurde etwa 1 g der zu reduzierenden Substanz in 20–30 cm<sup>3</sup> Wasser aufgelöst, so daß die Lösung etwa 5%ig war. Dann wurde

Tabelle 9.

Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von Ca/Mg : 62,5/37,5%. (Theor.: 695,2 cm<sup>3</sup>/g, prakt.: 601,1 cm<sup>3</sup>/g.)

|                 | OH                            | Cl                            | Br                     | J                      | SO <sub>4</sub>  | NO <sub>3</sub>        | CO <sub>3</sub>      |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------|--|------------------------|----------------------|
| H               |                               | $\frac{n}{3} : 325,5$ (Ende)  |                        |                        |  |                        |                      |
|                 | : 205,0 dst.                  | " : 321,9 "                   |                        |                        |  |                        |                      |
|                 | : 225,4 Lig.                  | $\frac{n}{2} : 290,4$ "       |                        |                        |  |                        |                      |
|                 |                               | " : 282,8 "                   |                        |                        |  |                        |                      |
| Na              | $\frac{n}{4} : 92,5$          | $\frac{n}{2} 0^\circ : 172,1$ |                        |                        | $n : 243,2$  |                        | $\frac{n}{2} : 92,1$ |
|                 | " : 106,2                     | " 20° : 366,1                 |                        |                        |  |                        |                      |
|                 | n : 77,8                      |                               |                        |                        |  |                        |                      |
| K               |                               |                               | $\frac{n}{10} : 394,1$ | $\frac{n}{20} : 243,2$ |  |                        |                      |
| NH <sub>4</sub> | $\frac{n}{2} : 176,6$         | $\frac{n}{100} : 554,7$       |                        |                        | $\frac{n}{10} : 422,5$                                 |                        | $n : 348$            |
|                 | 5n : 145,6                    |                               |                        |                        |  |                        |                      |
| Mg              |                               |                               |                        |                        |  | $\frac{n}{2} : 176,3$  |                      |
| Ca              | $\frac{n}{20} 0^\circ : 68,6$ | $\frac{n}{10} : 359,9$        |                        |                        | $\frac{n}{50} 0^\circ : 87,3 \text{ H}_2\text{O}$      |                        |                      |
|                 | " 20° : 104,7                 |                               |                        |                        | " 20° : 193,2 "  |                        |                      |
|                 | " 50° : 405,5                 |                               |                        |                        | " 50° : 449,3 "  |                        |                      |
|                 |                               |                               |                        |                        | $\frac{n}{50} : 120,2 \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ |                        |                      |
| Zn              | $\frac{n}{4} : 362,7$         |                               |                        |                        | " : 244,8 "  |                        |                      |
| Al              | n : 583,9                     |                               |                        |                        |  | $\frac{n}{2} : 85,6$   |                      |
|                 |                               |                               |                        |                        |  | $\frac{n}{50} : 254,6$ |                      |
|                 |                               |                               |                        |                        |  | " 50° : 372,9          |                      |

Anmerkung: Die Wirkungswerte der Legierung mit  $\frac{n}{3}$  und  $\frac{n}{2}$ -HCl beziehen sich auf verwitterte Legierung. Sie sind mit Legierung gemacht, die 2 bzw. 4 Monate an der Luft gestanden hat.

der übrigen Legierungen vgl. R. Goralczyk, Diss., Breslau 1929.

Von den Ca/Mg-Legierungen reagiert die 80/20%ige am besten mit Wasser, entsprechend ihrem hohen Calciumgehalt. Indessen ist diese Reaktionsgeschwindigkeit für gewisse technische Zwecke bereits zu groß, z. B.

die Legierung wie oben eingefüllt und die Menge des entwickelten Wasserstoffs gemessen. Der Unterschied dieser H<sub>2</sub>-Menge gegenüber dem praktischen H<sub>2</sub>O-Wert gibt uns also die verbrauchte H<sub>2</sub>-Menge an. (Vgl. Tab. 10.)

<sup>7)</sup> Julius Meyer, Zement 16, 1002, 1026, 1263 [1927].

<sup>8)</sup> Julius Meyer, Chem. Fabrik 1, 403, 433, 449 [1928].

Tabelle 10.  
Die Wirkungswerte der Ca-Legierungen bei Reduktionsversuchen.

| Legierung | Zusammensetzung | Wirk.-wert theoret. | H <sub>2</sub> O-Wert-prakt. | Terephth. Na                        | Phenyl-propiois. Na              | Hydro-zinhydrat            | Nitrate                       | Na-nitrit neutral    | Fumars. Na     | Salicyls. Na   | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>        | KMnO <sub>4</sub> |
|-----------|-----------------|---------------------|------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------|----------------|--|-------------------|
| Ca/Zn     | 50/50           | 451,1               | 221,1                        | 174,7<br>(+ NaCl)<br>149,8          | 60,0   <br>64,1   <br>209,5      | 193,7                      | 8,5 Al<br>9,5 Mg              | 13,5                 | 9,0            |                | 67,2<br>232,8<br>(+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) |                   |
| Ca/Zn     | 65/35           | 483,4               | 260,1                        | 268,6<br>271,4                      | 166,8<br>220,1<br>290,7          | 243,6<br>267,1<br>293,0    | 72,2 Al<br>(NO) 96,0 Mg       | 25,2<br>98,4         | 71,5<br>74,7   | 208,8<br>248,1 |  |                   |
| Ca/Zn     | 70/30           | 494,3               | 294,2                        | 216,8<br>254,6<br>292,9             | 119,7   <br>241,7<br>266,6       | 265,9   <br>293,0<br>319,0 | 46,2 Mg<br>85,8 Mg<br>98,0 Al | 57,8<br>94,2<br>96,6 | 95,6           |                | 171,7<br>259,4 (S) 295,2 (S)                         |                   |
| Ca        | 100             | 559,2               | 459,3                        | 415,4<br>461,2<br>494,5             | 461,6                            | 470,6                      |                               | 410,4                |                |                |  |                   |
| Ca/Mg/Zn  | 70/15/15        | 581,1               | 383,3                        | 277,0<br>304,0<br>347,2             | 291,9<br>292,8<br>400,5          | 273,9<br>384,3             | 91,7 Al<br>117,5 Al           | 19,5                 | 23,3<br>27,1   |                |  |                   |
| Ca/Al     | 60/40           | 666,4               | 257,9                        | 447,8   <br>495,2<br>519,5<br>539,8 | 194,4<br>224,5<br>632,1          | 306,3<br>566,6             | 220,8 Al<br>252,7 Al          | 59,7<br>(NO) 159,7   | 101,6          |                |  |                   |
| Ca/Mg     | 62,5/37,5       | 695,2               | 557,7                        | 305,5<br>437,0<br>510,2             | 280,6<br>372,9<br>493,0<br>608,8 | 358,0<br>535,5             | 219,5 Mg<br>352,0 Mg          | 368,2   <br>394,0    | 352,1          |                |  |                   |
| Ca/Mg     | 70/30           | 668,0               | 476,4                        | 469,4   <br>477,1                   | 438,1<br>448,4                   | 428,5<br>434,1             | 280,5 Mg<br>324,2 Mg          | 358,3                | 361,5<br>371,8 |                | 245,5<br>433,9 (S)                                   |                   |
| Ca/Mg     | 80/20           | 631,7               | 457,2                        | 504,4<br>514,2                      | 409,3<br>493,3<br>528,6          | 413,0<br>516,9             | 441,3 Al<br>(NO) 446,9 Al     | 398,9                | 418,0<br>465,5 |                |  |                   |

A n m e r k u n g : Die zwei senkrechten Striche (||) neben der Zahl bedeuten, daß bei diesem Versuch ein Zusatz von NaCl verwendet wurde.

Demnach ist die reduzierende und hydrierende Wirkung des Calciums und seiner untersuchten Verbindungen nur gering. Sie tritt weit zurück hinter die des Natriums. Wir haben deshalb auch noch einige Lösungen der Ca-Legierungen in Quecksilber auf diese Eigenschaft hin untersucht. Es wurden solche Mengen der Legierungen, die zur Herstellung ungefähr 0,5%iger Amalgame nötig waren, in einem verschlossenen Rohr gründlich mit der erforderlichen Menge Quecksilber geschüttelt, wobei sie sich auflösten und dickflüssige, körnige, silberglänzende Massen ergaben. Abgewogene Mengen dieser Amalgame wurden dann in das Zersetzungskölbchen gegeben, das schon mit der wässrigen Auflösung der zu reduzierenden Substanz beschickt war. Dann wurde der Wasserstoff wie oben gemessen. Die an dem praktischen Wasserwerte fehlende H<sub>2</sub>-Menge war zur Reduktion verbraucht worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 enthalten.

Tabelle 11.  
Die Wirkungswerte einiger Ca-Legierungs-amalgame bei Reduktionsversuchen.

| 0,5%iges Amalgam der Legierung | Wirkungswert der Legierung in H <sub>2</sub> O | Phenyl-propiois. Na | Salicyls. Na      | Hydro-zinhydrat | NaNO <sub>3</sub> | Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|--------------------------------|--|---------------------|-------------------|-----------------|-------------------|------------------------------------|
| Ca/Zn : 65/35                  | 260,1<br>(166,4) Am.                           | 81,9                |                   |                 | 138,3             | 23,2                               |
| Ca/Mg/Zn : 70/15/15            | 383,3<br>(442,7) Am.                           | 287,1               | 362,4             | 302,7           |                   |                                    |
| Ca/Al : 60/40                  | 257,9<br>(182,0) Am.                           |                     | 187,7<br>(+ NaOH) | 293,8           |                   |                                    |
| Ca/Mg : 62,5/37,5              | 557,7<br>(530,0) Am.                           | 26,8                | 36,76             | 48,48           |                   |                                    |

Aus den Zahlen der Tabelle 11 ergibt sich, daß die Amalgame einen gewissen reduzierenden Einfluß ausüben, der aber nicht merklich größer ist als der hydrierende Einfluß der reinen Legierungen selbst. Nur

die Ca/Mg-Legierung übt in Hg-Lösung eine stark reduzierende Wirkung aus, wird aber infolge der allzu großen Reaktionsgeschwindigkeit selbst als Amalgam nur wenig hydrierend wirken. Mit dem Natrium und dem Natriumamalgam können die untersuchten Calciumlegierungen bisher nicht in Wettbewerb treten.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g .

1. Die Ca-Legierungen sind zum Teil sehr reaktionsfähige Stoffe. Einige ihrer Vertreter können als Treibmittel für dichte Baustoffe Verwendung finden. Ihre Eignung wird durch die Bestimmung des Wirkungswertes in Säure oder in Wasser leicht erkannt. Die wirksamsten Legierungen sind:

Ca/Zn : 65/35%  
Ca/Mg/Zn : 70/15/15%  
Ca/Mg : 62,5/37,5%.

2. Der Wirkungswert, nach 20 Minuten gemessen, gibt Aufschluß über die Geschwindigkeit der Umsetzung. Diese kann durch bestimmte Zusätze stark beeinflußt werden. Die Anionen der zugesetzten Salze sind dabei ausschlaggebend. Sie haben eine um so größere Wirkung, je weiter rechts sie im periodischen System stehen. Die Salze der Halogenwasserstoffsäuren beschleunigen die Reaktionsgeschwindigkeit am stärksten.

3. Die Reduktionsversuche mit Ca-Legierungen zeigen positive Ergebnisse. Die Ca/Zn-Legierungen sind wegen der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit brauchbarer als die reinen Ca/Mg-Legierungen.

4. Die Amalgame der Ca-Legierungen erhöhen im allgemeinen die reduzierende Wirkung der Ca-Legierungen nur unbedeutend. Bei den sehr reaktionsfähigen Legierungen sind einige Ausnahmen festzustellen.