

machte sich hier schon bei Gegenwart sehr geringer Mengen dieses bemerkbar. In reinem Zustande ist die Verbindung als fester Körper wie in seinen Lösungen völlig beständig.

Die Untersuchung wird, soweit sie sich auf das Diimin bezieht, fortgesetzt.

**293. E. Ebler und K. Herrdegen:**  
**Über die Einwirkung von Calciumhydrid auf Sulfate<sup>1)</sup>.**

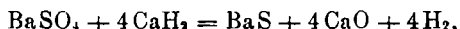
[Vorläufige Mitteilung.]

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 25. Juni 1913.)

Zur Aufschließung größerer Mengen unlöslicher Sulfate bedient man sich für präparative Zwecke entweder der Umsetzung mit Soda (im Schmelzfluß oder in konzentrierter Lösung) oder der Reduktion mit Kohle. Diese beiden Methoden bedürfen zu ihrer Ausführung hoher Temperaturen und stellen deshalb bei Bewältigung größerer Mengen an die vorhandenen Heizvorrichtungen große Ansprüche. Die Umsetzung mit Soda bedarf, wenn im Schmelzfluß ausgeführt, bestimmter Schmelzgefäßmaterialien und bei der Aufschließung mit Sodalösung ist es wegen der Einstellung von ungünstig liegenden Gleichgewichten nötig, die Umsetzung unter steter Zuführung neuer Sodamengen vorzunehmen.

Wir fanden im Calciumhydrid ein bequemes Mittel, um Sulfate in kürzester Zeit »ohne Zufuhr von Wärme« zu reduzieren. Die Reaktion zwischen Sulfaten und Calciumhydrid erfolgt z. B. bei Bariumsulfat im Sinne der Gleichung:



wobei es nicht ausgeschlossen ist, daß zum Teil auch Calciumsulfid und Bariumoxyd entsteht. Auf jeden Fall ist das Reduktionsprodukt in verdünnter Salzsäure löslich.

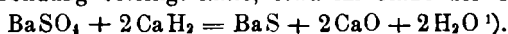
Bemerkenswert ist dabei, daß der Wasserstoff sich nicht an der Reduktion beteiligt, sondern gasförmig entweicht. Wir haben dies durch mehrere Versuche in der Weise festgestellt, daß wir die Reduktion im Rohr in einem Schiffchen in einem trocknen indifferenten Gasstrom ausführten und die bei der Reduktion sich bildenden gasförmigen Produkte durch ein vorher gewogenes Chlorcalciumrohr leiteten. Die Vorlagen blieben trocken und es konnte in keinem Fall eine

<sup>1)</sup> D. R.-P.-Anmeldung E. 18939 IV/12 m.

wesentliche Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs festgestellt werden. Die folgende Tabelle gibt die Resultate einiger Versuche wieder.

Angewandtes BaSO <sub>4</sub>	Angewandtes CaH <sub>2</sub>	Gewicht des Chlorcalciumrohrs		
		vorher	nachher	gebildetes Wasser
I. 0.1840	0.25	41.5362	41.5366	0.0004
II. 0.2504	0.8	41.5464	41.5495	0.0031
III. 0.2932	0.5	41.8685	41.8710	0.0025

Die gefundenen Wassermengen sind bei Versuch I = 0.3%, bei Versuch II = 2.0% und bei Versuch III = 1.6% der Wassermenge, die sich gebildet haben müßte, wenn sich der Wasserstoff an der Reduktion unter Wasserbildung beteiligt hätte, etwa im Sinne der Gleichung:



Die entwickelten Wasserstoffmengen waren sogar stets größer als der obigen Gleichung entsprach, weil bei der Reaktionstemperatur das Calciumhydrid in Calcium und Wasserstoff dissoziiert<sup>2)</sup>. Bei der Ausführung der Versuche wurde stets ein Überschuß Calciumhydrid als Verdünnungsmittel angewandt, und das Schiffchen von außen erwärmt, weil bei einem Mischungsverhältnis im Sinne der Gleichung (1 Mol. Sulfat und 4 Mol. Calciumhydrid) die Reduktion in so kurzer Zeit verläuft, daß der Apparat zertrümmert wird.

Zur annähernder Ermittlung der Ausbeute an aufgeschlossenem Barium wurde die Reduktion ebenfalls unter Verwendung eines Überschusses Calciumhydrid im Tiegel ausgeführt. Nach vollendeter Reaktion wurde die Masse portionenweise in Wasser eingetragen, bis das überschüssige Calciumhydrid zersetzt war, mit Salzsäure angesäuert und erwärmt, wobei fast alles in Lösung ging. Ein kleiner Rückstand, von Verunreinigungen des Calciumhydrids herrührend, wurde abfiltriert und enthielt nur Spuren von Barium<sup>3)</sup>. Im Filtrat konnte

<sup>1)</sup> Es läßt sich nicht vermeiden, daß das Calciumhydrid beim Öffnen der Flaschen und namentlich beim Pulvern Wasser anzieht, unter Bildung von Calciumhydroxyd, das bei höherer Temperatur wieder Wasser abgibt, obwohl wir das Pulvern des Calciumhydrides in einer geschlossenen Stahltrommel vornahmen. Daher rühren die geringen Mengen Wasser, die gefunden wurden.

<sup>2)</sup> W. Moldenhauer und C. Roll-Hansen, Z. a. Ch. 82, 130 [1913].

<sup>3)</sup> Die Ausbeute hängt, da es sich um eine Reaktion zwischen zwei festen Körpern handelt, in weitestem Maße von der Feinheit und innigen Mischung der Materialien ab; auch ist es notwendig hohe Temperaturen anzuwenden, die sich bei der »autogenen Reduktion« bei der Mischung im Verhältnis  $\text{BaSO}_4:4\text{CaH}_2$  von selbst einstellen.

Während der Korrektur dieser Abhandlung kam uns die Arbeit von W. Moldenhauer und C. Roll-Hansen (Z. a. Ch. 82, 130 [1913]) zu

das Barium nicht durch Sulfatfällung gewonnen werden, da Calcium mit ausfiel, und wir bedienten uns mit Vorteil der früher von dem einen von uns <sup>1)</sup> für qualitative Zwecke beschriebenen Ausfällung des Bariums durch konzentrierte Salzsäure, indem wir die Filtrate unter Eiskühlung mit Salzsäuregas sättigten, das Bariumchlorid im Gooch-Tiegel abfiltrierten, bei 140° bis zu Gewichtskonstanz trockneten und als wasserfreies Bariumchlorid zur Wägung brachten.

Angewandtes BaSO <sub>4</sub>		CaH <sub>2</sub>	Ba Cl <sub>2</sub> gewogen	Aufgeschlossenes BaSO <sub>4</sub> %
I.	1.0952	1.5	0.8847	90.5
II.	0.2504	0.7	0.1831	82.0 <sup>2)</sup>

Für rein präparative Zwecke mischt man stets die zu reduzierenden Gemenge mit soviel feinstgepulvertem Calciumhydrid, daß auf 1 Mol. zu reduzierendes Sulfat 4 Mol. Calciumhydrid kommen. Dann verläuft die Reaktion ohne äußere Wärmezufuhr, wobei die Masse in wenigen Sekunden in Weißglut gerät; der entweichende Wasserstoff brennt mit großer durch Calciumdampf rotgelb gefärbter Flamme heraus; das Ende der Reaktion gibt sich durch Erlöschen der Wasserstofflamme kund.

Zur Ausführung bedient man sich eines geräumigen Tiegels (feuerfestes Material) und bewirkt die Zündung ähnlich wie bei der Aluminothermie durch ein Zündgemisch mit Magnesiumband.

Es ist bekannt, daß man auch durch Aluminium Sulfate reduzieren kann<sup>3)</sup>, doch verläuft die Reaktion zwischen Sulfat und Aluminium (und namentlich Calcium-Metall) explosiv und hat vor der Verwendung des Calciumhydrids als autogenes Reduktionsmittel den Nachteil, daß nach erfolgter Reduktion ein Korundbrocken entsteht, dessen für die folgende Extraktion notwendige Zerkleinerung naturgemäß große Schwierigkeiten bereitet, während das bei der Verwendung von Calciumhydrid entstehende Gemisch von Kalk und Bariumsulfid sich sehr leicht zerkleinern läßt. Ferner lockert der bei der Reduk-

Gesicht, in der wir eine schon längere Zeit gehegte Vermutung bestätigt fanden, daß nämlich die auffallend vollständige Reaktion zwischen zwei festen Körpern, die nicht zusammen verschmelzen, in dem Entstehen einer gasförmigen Phase (CaH) bei hoher Temperatur ihre Erklärung findet. Dadurch würde sich die intensive, bei der autogenen Reduktion auftretende Rotgelbfärbung (Calciumdampf) des entweichenden brennenden Wasserstoffs erklären.

<sup>1)</sup> E. Ebler, Fr. 48, 175 [1909].

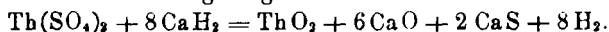
<sup>2)</sup> Diese Reduktion wurde im Schiffchen gelegentlich einer Wasser-Bestimmung ausgeführt. Im Schiffchen ist kein gutes Durchglühen zu erzielen.

<sup>3)</sup> Z. El. Ch. 4, 498 [1898].

tion mit Calciumhydrid entstehende Wasserstoff die Masse auf und schützt sie gerade während der Periode der höchsten Temperatur vor Rückoxydation.

Die Reaktion ist bezüglich der Reduktion von Sulfaten einer allgemeinen Anwendung fähig. Eine große Anzahl von Sulfaten reagiert mit Calciumhydrid, einige Schwermetalle sogar unter Bildung von Metall. Zu erwähnen ist, daß manche Schwermetallsulfate, z. B. Bleisulfat, wenn man sie im Sinne der Gleichung  $M^{II}SO_4 + 4CaH_2$  mischt, außerordentlich explosiv reagieren.

Besonderen Wert legen wir auf die Reduktion der Sulfate von Thor und Cer und anderer Metalle der seltenen Erden, weil deren Sulfide als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Metalle Bedeutung haben, und weil diese Sulfide nur sehr umständlich herzustellen sind. Es bedarf des Nachweises durch weitere Versuche, daß bei der autogenen Reduktion von Thor- und Cersulfat durch Calciumhydrid auch die entsprechenden Sulfide in guter Ausbeute entstehen, da ja die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen ist, daß die Erdsulfate im Sinne dieser Gleichung reagieren:



Wir sind mit diesen Versuchen beschäftigt.

Chemisches Laboratorium der Universität Heidelberg.

## 294. F. Straus und A. Zeime: Über Farbvertiefung durch auxochrome Gruppen und Farben höherer Ordnung.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.]

(Eingegangen am 23. Juni 1913.)

Im letzten Heft dieser Berichte<sup>1)</sup> ist eine Arbeit von Jean Piccard: »Über Farben zweiter Ordnung« erschienen, in welcher der Nachweis geführt wird, daß die alte Nietzkische Regel der chemischen Farbvertiefung durch Auxochrome von gelb nach grün einer Erweiterung bedarf; es wird dort gezeigt, daß es möglich ist, über das Grün hinaus zu gelangen und es zu einem Gelb zu vertiefen. Piccard schlägt vor, diese Farben, in denen sich die erste Farbenfolge zu wiederholen scheint, als Farben höherer Ordnung zu bezeichnen und damit die äußere Ähnlichkeit der Erscheinung mit dem Wechsel der Interferenzfarben zum Ausdruck zu bringen.

<sup>1)</sup> S. 1843.