



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Calcium

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Molare Löslichkeit einiger Erdkalzsalze.

	SO ₄	CrO ₄	C ₂ O ₄	CO ₃	SO ₃	F ₂	(OH) ₂
Ca	1·2·10 ⁻²	1·4·10 ⁻¹	6·2·10 ⁻³ ³⁾	13·10 ⁻³	14·10 ⁻³	2·0·10 ⁻⁴	2·0·10 ⁻²
Sr	6·2·10 ⁻⁴	6·10 ⁻¹	3·8·10 ⁻⁴	6·8·10 ⁻⁵	—	9·3·10 ⁻⁴ ¹⁾	8·3·10 ⁻²
Ba	1·1·10 ⁻⁵	1·5·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁴ ²⁾	8·8·10 ⁻⁵	0·9·10 ⁻³	9·3·10 ⁻⁴ ²⁾	27·10 ⁻²

Calcium Ca. At.-Gew. = 40·07.

Ordnungszahl: 20; Dichte: 1·58; Atomvolumen: 26·3; Schmelzpunkt: 810°; Wertigkeit 2; Normalpotential: ca. —2·5.

Vorkommen. Das Calcium kommt sehr verbreitet in der Natur vor. In mächtigen Schichten und Gebirgszügen tritt es auf als Karbonat, Kalkstein, oft reich an Versteinerungen. Das Karbonat (CaCO₃) kristallisiert dimorph: rhomboedrisch als Calcit oder Kalkspat und rhombisch als Aragonit. Ferner kommt das Calcium als Sulfat in großen Massen vor, bald als monoklin kristallisierender Gips (CaSO₄ + 2 H₂O), bald als wasserfreies Sulfat, als Anhydrit (CaSO₄), der rhombisch kristallisiert. Flußspat oder Fluorit (CaF₂), regulär kristallisierend, als Apatit (3 Ca₃P₂O₈, Ca₈[Cl⁻]₆F⁻), hexagonal kristallisierend, dann als begleitender Bestandteil in sehr vielen Silikaten. Als Monosilikat findet sich das Calcium im monoklinen Wollastonit CaSiO₃. Das Dicalciumsilikat Ca₂SiO₄, von Le Chatelier künstlich dargestellt, ein häufiger Bestandteil der Hochofenschlacken und der bei hoher Temperatur gebrannten Zemente, hat die merkwürdige Eigenschaft, beim Abkühlen in ein feines Pulver zu zerfallen, infolge innerer Umlagerung. Als Bestandteil der Feldspäte sei der trikline Anorthit (SiO₂)₂(AlO₂)₂Ca erwähnt.

Die Calciumminerale bilden Hauptrepräsentanten von wichtigen mineralogischen isomorphen Gruppen:

Calcitgruppe rhomboedr. Aragonitgruppe rhombisch.

Calcit CaCO ₃	Aragonit CaCO ₃
Magnesit MgCO ₃	Strontianit SrCO ₃
Dolomit Ca _{1-x} Mg _x (CO ₃) ₂	Witherit BaCO ₃
Siderit FeCO ₃	Cerussit PbCO ₃
Zinkspat ZnCO ₃	
Manganspat MnCO ₃	

¹⁾ Bildet 1 Hydrat mit 8 H₂O. — ²⁾ Bildet 1 Hydrat mit 8 H₂O.

³⁾ Bildet 2 Hydrate mit 1 und 3 Mol H₂O.

⁴⁾ Bildet 3 Hydrate mit $\frac{1}{2}$, 2 und $3\frac{1}{2}$ Molen H₂O. Ber. 34, III, 3313.

Anhydritgruppe rhombisch. Apatitgruppe hexagonal.

Anhydrit CaSO_4

Cölestin SrSO_4

Baryt BaSO_4

Anglesit PbSO_4

Apatit $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Ca}(\text{ClF})$

Pyromorphit $3 \text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{PbCl}_2$

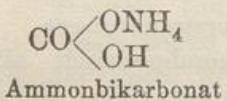
Mimetesit $3 \text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{PbCl}_2$

Vanadinit $3 \text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8 + \text{PbCl}_2$

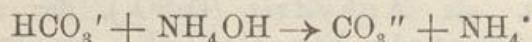
Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak, falls es frei von Kohlensäure ist, erzeugt keine Fällung; beim Stehen an der Luft zieht das Reagens aber leicht Kohlensäure an und verursacht alsdann eine Trübung von CaCO_3 .

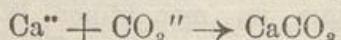
2. Ammoniumkarbonat. Das käufliche Salz ist ein Gemisch von Ammoniumbikarbonat und karbaminsaurem Ammonium:¹⁾



Man versetzt daher das Reagens mit Ammoniak, wodurch das Bikarbonat in normales Karbonat verwandelt wird:

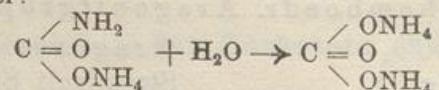


Das käufliche Ammoniumkarbonat, mit Ammoniak versetzt, erzeugt in Calciumsalzlösungen anfangs eine voluminöse flockige Fällung, welche beim Stehen allmählich, beim Erhitzen rasch, grob kristallinisch wird:

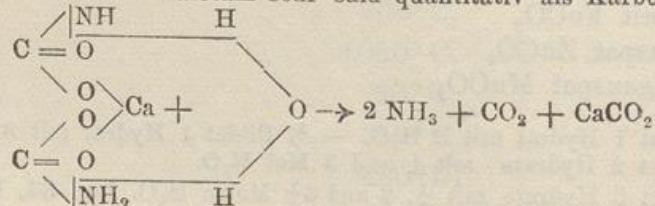


Diese Reaktion ist merklich reversibel. Man wende daher bei der Fällung einen Überschuß des Fällungsmittels an und setze das Erhitzen nicht länger als bis zum Kristallinischwerden des Niederschlags fort. Bei Gegenwart von viel Chlorammonium und wenig Calcium ist die Fällung unvollständig oder sie bleibt gänzlich aus.

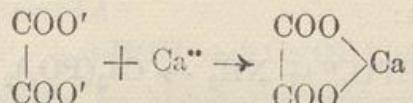
¹⁾ Das karbaminsaure Ammonium, aus 1 Vol. $\text{CO}_2 + 2$ Vol. NH_3 Gas gebildet, geht beim Erwärmen der wässrigen Lösung auf 60° glatt in Ammoniumkarbonat über:



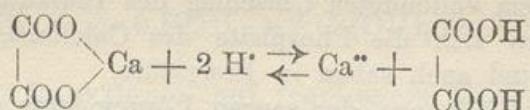
In der Kälte erzeugt das karbaminsaure Ammonium mit Calciumsalzen keine Fällung, weil das Calciumsalz löslich ist. Erhitzt man aber die Lösung auf 60° C, so fällt das Calcium sehr bald quantitativ als Karbonat:



3. Ammonoxalat erzeugt aus neutralen oder alkalischen Lösungen in der Kälte eine schlecht zu filtrierende, äußerst fein kristallinische Fällung ($C_2O_4Ca + 3H_2O$), tetragonal; in der Hitze oder bei Gegenwart von freier Säure (Salz- oder Oxalsäure), eine grob kristallinische, leicht zu filtrierende Fällung von monoklinem Calciumoxalat:¹⁾

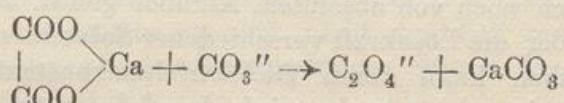


Das Calciumoxalat ist in Wasser und Essigsäure so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Mineralsäuren:

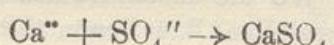


Ammoniak fällt aus dieser Lösung das Calciumoxalat unverändert aus, indem die freigewordene Oxalsäure und die überschüssige Mineralsäure in Ammonsalze verwandelt werden, wodurch die Bedingungen zur Bildung des Calciumoxalats wieder gegeben sind.

Calciumoxalat wird durch Kochen mit Sodalösung leicht in Karbonat verwandelt:



4. Schwefelsäure oder Alkalisulfate erzeugen nur in konzentrierten Lösungen eine Fällung von monoklinen Nadeln. Die Reaktion eignet sich zum mikrochemischen Nachweis des Calciums.



100 Teile Wasser lösen bei 40° 0.214 g ($CaSO_4 + 2H_2O$) auf.

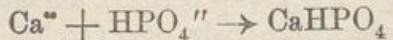
Versetzt man eine wässrige Calciumsulfatlösung mit Alkohol, so fällt alles Calcium als Gips aus.

Calciumsulfat löst sich in heißer, verdünnter Salzsäure; ebenso leicht in konzentrierter Ammonsulfatlösung, unter Bildung von $CaSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, welches durch Wasser zersetzt wird.

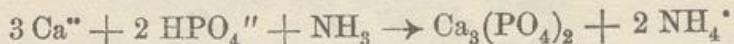
5. Gipslösung erzeugt in Calciumlösungen keine Fällung (Unterschied von Strontium und Barium).

¹⁾ Auch bei Gegenwart von viel Ammonsalz wird das Calcium durch Ammonoxalat in der Hitze nach einem Stehen quantitativ ausgefällt ($C_2O_4Ca + H_2O$, monoklin). Dieses Salz kommt unter dem Namen Whewellit vereinzelt in Steinkohlenflözen vor. Siehe ferner A. Frey, Diss. E. T. H., Zürich 1925.

6. Natriumphosphat (Na_2HPO_4) gibt in neutraler Lösung eine weiße flockige Fällung von Calciumhydrophosphat:



Fügt man gleichzeitig Ammoniak hinzu, so fällt das tertiäre Calciumphosphat aus:



Wegen der geringen Dissoziation des zweiten und dritten H-Ions der Phosphorsäure ist der Niederschlag, ebenso wie die übrigen Phosphate der zweiwertigen Metalle, säureempfindlich. Bei einer Azidität, die dem vollendeten Umschlag des Indikators Methyloange entspricht, lösen sich die Phosphate des Calciums, d. h. leicht in Mineralsäuren und auch schon in Essigsäure.

Ammoniak fällt aus der sauren Lösung stets das tertiäre Salz wieder aus.

7. Alkalichromate geben keine Fällung. (Unterschied von Barium.)

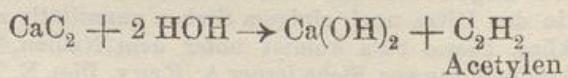
8. Absoluter Alkohol löst das Chlorid und das Nitrat leicht auf, ebenso werden diese Salze in einem Gemisch von gleichen Teilen von absolutem Alkohol und Äther gelöst.

Zerfließliche Salze vom Typus der starken Elektrolyte werden gewöhnlich auch noch von absolutem Alkohol gelöst. Zur qualitativen Orientierung über die Lösekraft verschiedener Solventien, ionisierenden Salzen gegenüber, kann deren Dielektrizitätskonstante dienen. Je größer dieselbe ist, desto mehr wird das Salz unter Ionisation gelöst werden können.

Wenn ein Salz in Alkohol leichter löslich ist als in Wasser, so läßt das auf abnormale Ionisationsverhältnisse schließen. Beispiel: Merkurichlorid HgCl_2 . Wo die molekulare Auflösung des Kristallgitters durch dessen speziellen Bau begünstigt ist, trifft man in der Regel organische Flüssigkeiten mit kleinerer Dielektrizitätskonstante wie sie das Wasser aufweist, als die bevorzugten Lösungsmittel. Leichte Verdampfbarkeit des zu lösenden Stoffes, das heißt beträchtliche Löslichkeit in Vakuum weist dann darauf hin, daß der betreffende Körper auch in nichtpolaren Solventien löslich ist, sofern die Dampfdrucke des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes nicht zu große Unterschiede in der Größenordnung aufweisen.

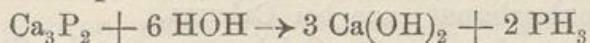
9. Wasser zersetzt das Calciumkarbid, -Phosphid und -Nitrid bei gewöhnlicher Temperatur wie folgt:

a) Das Karbid.



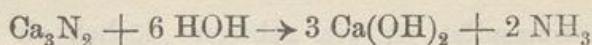
Hiebei entweicht das Acetylen als lauchartig riechendes¹⁾ Gas, welches, in ammoniakalischer Kupferchlorür geleitet, einen lebhaft roten Niederschlag von Acetylenkupfer gibt, der im trockenen Zustande durch Schlag, Reibung oder Erwärmung sehr heftig explodiert, im feuchten Zustand ganz gefahrlos ist.

b) Das Phosphid.



Der entweichende, knoblauchartig riechende Phosphorwasserstoff ist selbstentzündlich, weil er stets geringe Mengen des flüssigen selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffes (P_2H_4) enthält.

c) Das Nitrid.



Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, entsteht Karbonat, das weiter in weißes unschmelzbares Oxyd zerfällt. Etwas Oxyd bildet sich schon beim Glühen des Karbonats im Porzellantiegel über einer mittelgroßen Bunsenflamme. Beim Übergießen des erkalteten Rückstandes mit Wasser entsteht $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das einen Tropfen Phenolphthalein rot färbt. (Unterschied von Strontium- und Bariumkarbonat, die im Porzellantiegel von einer mittelgroßen Bunsenflamme noch nicht merklich zersetzt werden.)

Die flüchtigen Calciumverbindungen färben die nicht leuchtende Gasflamme ziegelrot.

Flammenspektrum: Das Spektrum ist sehr variabel in bezug auf die Intensität und das Vorhandensein einzelner Linien. Erwähnt seien im Orange die Banden 602·4 und 618·3, dann im Gelbgrün die Banden 554·0 und 551·9. Wird die Probe mit HCl in die Flamme gebracht, so treten andere Banden hinzu, z. B. 593·4. Im Violett, manchmal schwer sichtbar, die erste Linie der Hauptserie 442·7, des einfachen Linienspektrums.

Strontium Sr. At.-Gew. = 87·63.

Ordnungszahl 38; Dichte 2·5; Atomvolum 30·33; Schmelzpunkt 800°; Werteigkeit 2; Normalpotential ca. — 2·7.

Vorkommen. Das Strontium findet sich überall, wo Calcium vorkommt, aber meistens nur in sehr geringer Menge. Eigentliche Strontiummineralien existieren nur wenige. Die wichtigsten sind:

¹⁾ Reines Acetylen ist geruchlos. Der lauchartige Geruch stammt von Spuren von Phosphorwasserstoff her. Fast jedes Calciumkarbid enthält geringe Spuren von Calciumphosphid, das mit Wasser lauchartig riechenden Phosphorwasserstoff entwickelt.