

63. Calcium.

$$\text{Ca} = 40.0.$$

Schon in sehr alten Zeiten hat man den Kalk und das Brennen der Kalksteine gekannt, wie dies aus der frühzeitigen Anwendung des Mörtels zum Bauen hervorgeht; als Merkmal des Kalks betrachtete man seine Eigenschaft, nach dem Brennen sich mit Wasser zu erhitzen und ätzend zu werden. Im 17. Jahrhundert kannte man bereits die Fällung, welche eine Auflösung von Kalkerde in verdünnten Säuren mit Schwefelsäure gibt. Erst um die Mitte des 18. Jahrhunderts unterschied man mit Sicherheit den Kalk von anderen, mit wesentlich abweichendem Verhalten ausgestatteten Erdarten, so dass Bergman bereits 1782 die Schwererde (Baryt), Bittererde, Kalkerde, Thonerde und Kieselerde als einfache, nicht weiter zerlegbare Erdarten aufführen konnte. Die richtigen Ansichten über die Zusammensetzung des kohlensauren Kalks und der Grund, aus welchem er beim Brennen kaustisch wird, wurden 1755 von Black dargelegt; dass der kohlensaure Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser löslich ist und deshalb in den natürlichen Gewässern vorkommt, entdeckte Cavendish 1767.

In Bezug auf Verbreitung in der Natur steht das Calcium mit in vorderster Reihe (S. 265). Am massenhaftesten tritt der kohlensaure Kalk CO_3Ca auf, in schönen, überaus formenreichen Krystallen als hexagonal-rhomboëdrischer Kalkspath oder als rhombischer Arragonit; ferner in Varietäten des Kalkspaths als Marmor oder Kalkstein in mächtigen Gebirgsszügen und Schichten, als versteinerungsreicher Muschelkalk und in den Formen des faserigen Kalksinters (Sprudelstein, Tropfstein, Stalactiten). Die Kreide besteht aus mikroskopischen Kalkscheibchen und Foraminiferenschalen. Mit Magnesiumcarbonat zusammen bildet der Kalkstein den gleichfalls in mächtigen Lagern auftretenden Dolomit. Die Mergelgesteine bilden der Hauptsache nach ein Gemenge von Kalkstein mit Thon; von Kalkmergel spricht man bei vorwiegendem Kalkgehalt (bis 75 Proc. Kalkstein auf 25 Proc. Thon), von Thonmergel bei vorwiegendem Thongehalt (bis zu 80 Proc. Thon); als bituminösen Mergelschiefer bezeichnet man einen durch beigemengtes Bitumen dunkelgrau bis schwarz gefärbten Mergel, mit geradelaufender oder wellenförmiger Schieferung. Das Calcium des Calciumcarbonats ist oft in isomorpher Mischung theilweise durch andere Metalle ersetzt, wie z. B. im Braunspath, $\text{CO}_3(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})$. Beträchtliche Mengen von Calcium finden sich auch als Sulfat, im monoclinalen Gyps $\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Phosphorit, normales Calciumphosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, findet sich in der Natur in grossen Mengen, namentlich auf der Halbinsel Florida; als Phosphat mit Chlorid zu einem Doppelsalz vereinigt im Apatit, $3[(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3] + \text{CaCl}_2$. Der Fluorit oder Flussspath, CaF_2 , tritt namentlich oft als Begleiter von Erzlagerstätten auf. Als reiner kiesel-saurer Kalk SiO_3Ca erscheint der Wollastonit, oder Tafelspath; weit wichtiger ist aber das Vorkommen des Calciumsilicats als Bestandtheil einer grossen Anzahl der wichtigsten Doppelsilicate.

In den Gewässern erscheint neben dem Calciumcarbonat noch das Sulfat; Calciumsalze sind für den Aufbau des Pflanzen- und Thierorganismus unentbehrlich; so bestehen Knochen und Zähne grösstentheils aus Calciumphosphat neben Carbonat und Fluorid. In den Korallen, den Muschel- und Eierschalen überwiegt das Carbonat.

Ein künstliches Doppelsilicat des Calciums, ohne welches die Chemie vielleicht nie zu dem geworden wäre, was sie jetzt ist, bietet sich im Glase dar, welches in der Regel aus Calcium-Natrium- oder Calcium-Kalium-Silicat besteht (s. u.).

Das Metall des Kalks, das Calcium, wurde zum ersten Male 1808 von Davy durch Elektrolyse isolirt; man erhält es, indem man durch geschmolzenes Chlorcalcium, dem man zur Erleichterung des Schmelzens Chlorstrontium zugegeben hat, den galvanischen Strom hindurchgehen lässt; als positiven Pol verwendet man Kohle, als negativen einen Eisendraht, an welchen sich das ausgeschiedene Metall anhängt. Dies Verfahren ist indessen auch heute noch nicht leicht ausführbar, da der Process hohe Stromdichte und (wegen der Schwerschmelzbarkeit des Metalls) hohe Temperatur an der Kathode fordert, dagegen zur Schonung der Schmelzgefässe die Schmelze selbst nicht zu hoch erhitzt werden darf. — Calcium wird auch in Freiheit gesetzt, wenn man 7 Theile Calciumjodid mit 1 Theil Natrium in einem eisernen Tiegel mit festgeschraubtem Deckel zur Rothglut erhitzt. — Im elektrischen Ofen schmilzt der Kalk und wird dann durch Kohle zu Calcium reducirt, das sich aber sofort mit weiterer Kohle zu Calciumcarbid (s. d.) verbindet.

Das Calcium ist ein hellgelbes Metall vom specif. Gew. 1.5778, dehnbar und hämmerbar, härter als Zinn und an trockener Luft sehr beständig. Es schmilzt erst bei Rothglut und verbrennt bei dieser Temperatur mit lebhaftem Glanz zu Oxyd. An feuchter Luft wird es rasch oxydirt und zersetzt das Wasser schon bei niedriger Temperatur. Für sein Spectrum (vgl. d. Spectraltafel), welches ziemlich complicirt ist und in Folge von Veränderung der in die Flamme eingebrachten Salze einen gewissen Mangel an Constanz zeigt, sind besonders charakteristisch die sehr intensive grüne Linie β und die helle Orangelinie α .

Calciumwasserstoff, Ca_2H_2 , wurde bisher nur gemischt mit Kalk und Magnesia erhalten. Ein solches Gemenge entsteht, wenn man CaO und Mg in einer, von einem Kipp'schen Apparate aus sich selbstthätig ergänzenden Wasserstoffatmosphäre erhitzt, wobei 61.5 Proc. des Calciums in die Wasserstoffverbindung übergehen (Winkler 1891). Entwickelt mit Wasser auf's Heftigste Wasserstoff, und entflammt sich beim Erhitzen im Sauerstoffstrom mit schwacher Explosion.

Sauerstoffverbindungen des Calciums.

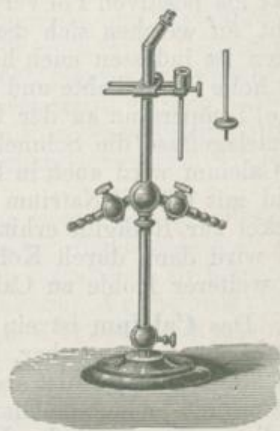
Kalk (Calciumoxyd, Aetzkalk, ungelöschter Kalk), CaO . Die Darstellung von Aetzkalk durch Erhitzen („Brennen“) von kohlen-saurem Kalk (Kalkstein oder Marmor): $\text{CO}_3\text{Ca} = \text{CO}_2 + \text{CaO}$, darf wohl als eine der frühesten chemischen Operationen betrachtet werden, welche der Mensch ausgeübt hat. Damit die Zersetzung vollständig sei, muss das gebildete CO_2 ungehindert entweichen können. Das Kalkbrennen

geschieht in Meilern, Gruben oder Oefen (Fig. 140). Bei continuirlichem Betrieb trägt man entweder den Kalkstein und den Brennstoff in abwechselnden Schichten von oben ein und entfernt den allmählich heruntersinkenden fertigen Aetzkalk unten durch passende Oeffnungen; oder man füllt oben in den Schacht nur Kalkstein auf und verbrennt das Heizmaterial unten in Rostfeuerungen, so dass die heissen Flammengase den mit Kalkstein gefüllten Schacht durchziehen. Am reinsten er-

Fig. 140.



Fig. 141.



hält man den Kalk natürlich beim Glühen reiner Materialien, wie von gefälltem Calciumcarbonat oder Calciumnitrat (aus letzterem in Würfeln). Der Kalk bildet eine weisse, amorphe Masse, ausnahmsweise hat man ihn in Würfeln beobachtet, wie sie bei sehr heftigem Glühen des Nitrats entstehen. Er ist selbst im Knallgasgebläse unschmelzbar und zum Weissglühen erhitzt, strahlt er ein blendend weisses Licht aus (Fig. 141): Drummond'sches Kalklicht. Bei etwas über 2000° (im elektrischen Ofen) verflüchtigt sich der Kalk und bildet an den kälteren Stellen des Tiegels schöne Krystalle. Bei noch höheren Temperaturen (ca. 3000°) schmilzt und siedet er; beim Erstarren ist sein Gefüge krystallinisch.

Benutzt man zum Brennen einen mergelartigen Kalkstein, so enthält der gebrannte Kalk auch kleinere oder grössere Mengen von Thon, Magnesia u. s. w. und löscht sich in Folge dessen weit weniger leicht: derartiger Kalk wird als „magerer“ bezeichnet, im Gegensatz zu „fettem“, welcher mit Wasser leicht zu pulverförmigem Kalkhydrat zerfällt.

Kalkhydrat, Calciumoxydhydrat, (gelöschter Kalk), Ca(OH)_2 . Äetzkalk CaO vereinigt sich mit etwa dem drittel Gewicht Wasser unter grosser Wärmeentwicklung: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$;

die Ausführung dieser chemischen Operation nennt man „Löschen des Kalks“. Das so erhaltene Kalkhydrat bildet, indem der Kalk beim Löschen gewöhnlich zerfällt, ein lockeres weisses Pulver, den „gelöschten Kalk“, vom specif. Gew. 2.08. In Wasser ist derselbe schwer löslich, in der Kälte noch leichter als in der Wärme, indem 100 Theile desselben bei $15^{\circ} = 0.15$ Theile und bei $100^{\circ} = 0.07$ Theile Calciumoxyd zu einer alkalisch reagirenden Lösung, dem Kalkwasser aufnehmen.

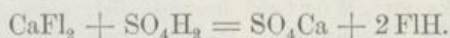
Trägt man in ein bestimmtes Wasserquantum mehr Kalkhydrat ein, als sich darin lösen kann, so erhält man einen alkalischen Kalkbrei, bei geringerer Consistenz auch die Kalkmilch genannt. Der Kalk ist eine starke Base und gibt mit Säuren die Calciumsalze. Auf Grund seiner basischen Eigenschaften findet das Kalkhydrat Verwendung für die Darstellung von Chlorkalk, von Alkalien und Ammoniak, in der Industrie der Fette und des Zuckers, in der Gerberei. Das Kalkwasser zieht aus der Luft Kohlendioxyd an und trübt sich dann unter Abscheidung von Calciumcarbonat, weshalb es auch als Reagenz zum Nachweis des Kohlendioxyds benutzt wird.

In Folge der Anziehung von Kohlendioxyd aus der Luft bildet der Kalkbrei allmählich eine steinharte Masse, worauf die uralte Verwendung des Kalks zu „Mörtel“ beruht. Als solchen bezeichnet man ganz allgemein die Bindemittel, welche zum Zusammenhalten oder äusseren Verputz der Bausteine dienen. Der gewöhnliche Luftmörtel ist ein Gemisch von Kalkbrei mit Quarzsand; das Erhärten findet zunächst durch Eintrocknen des Gemisches statt, dann aber, und dieses ist das wesentliche, durch langsame Umwandlung des Kalkhydrats in Calciumcarbonat an der kohlendioxydhaltigen Luft, unter gleichzeitiger Wasserabgabe. Der Sand dient dazu, die Bildung von Rissen zu vermeiden, zu welchen erhärtender Kalkbrei in Folge starken Schwindens neigt; er erleichtert ausserdem dem Kohlendioxyd den Zutritt, der indessen bei sehr dickem Mauerwerk oft nach Jahrhunderten noch nicht vollendet ist, wie man sich leicht an dem noch Vorhandensein wasserlöslichen, alkalisch reagirenden Kalkhydrats überzeugen kann. Der gewöhnliche Mörtel ist unter Wasser nicht verwendbar; als Wassermörtel werden geglühte, und dann zu staubförmigem Pulver zermahlene Kalk-Thonerdesilicate oder thonhaltige Kalksteine benutzt, welche die noch nicht genügend aufgeklärte Eigenschaft haben, Wasser unter dauerndem Erhärten zu binden; es sind das die sogenannten Cemente. Amorphe Kieselsäure und Kalk erhärten mit Wasser unter Bildung von Calciumsilicat; und anscheinend ist der Process beim Erhärten der Cemente ein ähnlicher. Den bei weitem wichtigsten „Portlandcement“, welcher seinen Namen von der Aehnlichkeit seiner Farbe mit der des Portlandsteins hat, kennt man erst seit 1824. Einen ganz vorzüglichen, widerstandsfähigen Mörtel liefert auch der magnesiahaltige gebrannte Dolomit (Trier'scher Kalk), der namentlich von den Römern zur Herstellung ihrer nahezu unverwüsthlichen Bauwerke benutzt wurde.

Calciumdioxyd, CaO_2 , wird erhalten, indem man eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zu überschüssigem Kalkwasser hinzufügt. Es scheidet sich Calciumsuperoxydhydrat $\text{CaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ in quadratischen Tafeln ab, die in Wasser schwer löslich sind und an der Luft verwittern.

Halogenverbindungen des Calciums.

Calciumfluorid (Fluorcalcium, Flussspath oder Fluorit), CaF_2 . Dem Flussspath begegnet man in der Natur in reichlicher Menge, namentlich als Begleiter von Metalladern (Silber- und Bleigängen, sowie Zinnerzlagernstätten); in derben Massen bildet er mächtige Gänge. Fluorit findet sich in kleinen Mengen auch in den Pflanzen, in den Knochen und Zähnen. Seinen Namen erhielt er davon, dass er schon frühzeitig bei der Verhüttung von Erzen als Schmelz- oder Flussmittel benutzt wurde, da er in starker Glühhitze unzersetzt schmilzt. Reiner Flussspath krystallisirt in farblosen Würfeln, Octaedern und anderen Formen des regulären Systems; meistens ist er jedoch roth, gelb, grün, blau oder violett gefärbt. Fluorcalcium ist in Wasser so gut wie unlöslich, in verdünnten Säuren wenig löslich. Man erhält es in kleinen durchsichtigen Krystallen beim Eingiessen einer 10-procentigen Chlorcalciumlösung in eine kochende 0.5-procentige Lösung von Fluorkalium. Beim Erwärmen leuchtet der Flussspath im Dunkeln, wovon sich der Ausdruck „Fluorescenz“ ableitet. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Flussspath, besonders in fein gepulvertem Zustande mit Leichtigkeit zerlegt:



Chlorcalcium, Calciumchlorid, CaCl_2 . Beim Auflösen von kohlen-saurem Kalk in Salzsäure: $\text{CO}_3\text{Ca} + 2\text{ClH} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Chlorcalcium erhält man als Nebenproduct bei der Ammoniaksodabereitung und mehreren anderen Processen in beträchtlichen Mengen. Beim starken Eindampfen der Lösung erhält man ein nach dem Erkalten in grossen hexagonalen Prismen anschliessendes Salz, das bei 29° schmelzende und zerfliessliche Hydrat, $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. In Wasser (sowie in Alkohol) ist dieses Hydrat äusserst löslich und absorbirt bei seiner Lösung sehr viel Wärme. Mischt man dasselbe bei 0° als Pulver (10 Thle.) mit Schnee (7 Thle.), so sinkt, indem sich diese „Kältemischung“ verflüssigt, die Temperatur auf -51° , so dass selbst grössere Quecksilbermassen gefrieren. Aus solchen Mischungen lässt sich das Hydrat durch Eindampfen bis auf die Siedetemperatur 127° wiedergewinnen. Im Vacuum verliert das Hydrat 4 Mol. H_2O , die beiden letzten entweichen erst bei 200° . Hierbei bildet sich eine weisse Masse, poröses Chlorcalcium, CaCl_2 ; dasselbe schmilzt bei 806° , wobei ein kleiner Theil in CaO umgewandelt wird, falls die Luft Zutritt hat. Beim Erstarren bildet das geschmolzene Chlorcalcium eine compacte, krystallinische, fluorescirende Masse vom spec. Gew. 2.205. In dieser Form, sowie auch als poröses Chlorcalcium zieht es Feuchtigkeit und Wasser mit grösster Begierde an, so dass an der Luft liegende Stücke alsbald zu einem Syrup zerfliessen; man benutzt deshalb das Chlorcalcium zum Trocknen von Flüssigkeiten und Gasen, in Exsiccatoren u. s. w. Chlorcalcium absorbirt Ammoniak, indem sich ein lockeres Pulver bildet, wahrscheinlich $\text{CaCl}_2 + 8\text{NH}_3$; zum Trocknen vom Ammoniakgas lässt es sich daher nicht verwenden.

Calciumbromid und Calciumjodid sind zerfliessliche Salze.

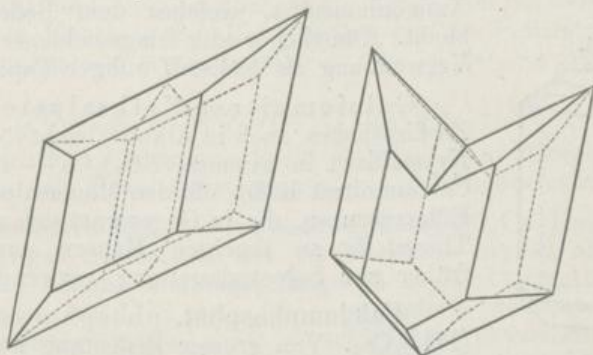
Der Chlorkalk, welcher als ein von ClH und ClOH sich ableitendes Doppelsalz aufzufassen ist, wurde bereits gelegentlich der unterchlorigen Säure mit hinreichender Ausführlichkeit besprochen. Chlorkalk dient zum Bleichen der Gespinnstfasern, als oxydirendes Antisepticum und Desinfectionsmittel, zur Darstellung des Chloroforms, sowie von Farbstoffen; seltener zur Darstellung von Sauerstoff oder Chlor u. s. f.

Salze des Calciums mit Oxysäuren.

Calciumsulfid, schwefligsaurer Kalk, SO_2Ca . Wird aus einer Calciumlösung durch ein neutrales Sulfid als weisser Niederschlag gefällt, der zur Lösung 800 Theile Wasser braucht. Das Hydrat SO_2Ca

Fig. 142.

Fig. 143.

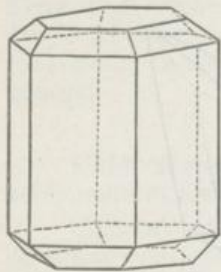


+ $2\text{H}_2\text{O}$ bildet sechsseitige Säulen. Im Grossen gewinnt man es durch Ueberleiten von SO_2 über wasserhaltiges Kalkhydrat. In einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd löst sich das Calciumsulfid leicht auf; diese Lösung wird in grossen Mengen zur Herstellung von Holzzellstoff aus Holz für Papierfabriken benutzt.

Calciumsulfat, schwefelsaurer Kalk, SO_4Ca . Findet sich in der Natur wasserfrei als Anhydrit, in rhombischen Krystallen, gewöhnlich mit Steinsalz und Gyps in den Stöcken und Lagern der Salzgebirge. Reichlicher ist das Vorkommen als wasserhaltiger Gyps $\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, ein sehr verbreitetes Mineral, das in farblosen, durchsichtigen monoclinen, leicht Zwillinge bildenden Krystallen (Gypsspath, Marienglas) (Fig. 142, 143.), oder schön körnig krystallinisch (Alabaster), oder in derben Massen und weniger rein (dichter Gyps, meist thonhaltig) auftritt. Gyps findet sich auch in der Ackererde und den meisten Gewässern. Auf Zusatz von Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat zu einer nicht allzu verdünnten Kalksalzlösung bildet sich ein Niederschlag $\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$; in Wasser ist derselbe sehr schwer, je nach der Temperatur des Lösungsmittels in mehr oder weniger hydratisirtem Zustande löslich (sog. Gypswasser): 100 Theile Wasser lösen bei $0^\circ = 0.19$ Theile SO_4Ca , bei $40^\circ = 0.214$ Theile, bei $100^\circ = 0.174$ Theile. In Alkohol ist das Calciumsulfat unlöslich. Weit leichter als von reinem

Wasser wird das Calciumsulfat von manchen Salzlösungen, sowie von verdünnten Mineralsäuren aufgenommen. Im Luftstrom verliert der Gyps schon bei 80° Wasser, sonst bei 110 bis 120°; man erhält so den gebrannten Gyps, welcher sich mit Wasser unter Erwärmung wieder vereinigt und dabei erhärtet. Wurde der Gyps bis 200° erhitzt, so ist er todtgebrannt, verbindet sich mit Wasser nur langsam und ohne zu erhärten; bei 500° geht der Gyps dagegen in eine hydraulische Modification über, die sich mit Wasser freilich nur äusserst langsam verbindet, dann aber eine alabasterartig glänzende, sehr harte Masse liefert; die letztere geht bei 150° wieder in gewöhnlichen gebrannten Gyps über. Auf diesen Erscheinungen beruht die Herstellung von Gypsabgüssen, Gypsverbänden, die Benutzung des Gypses zum Kitten etc. Als Düngmittel beruht die Wirksamkeit des Gypses wohl hauptsächlich auf der Ueberführung von Ammoniumcarbonat in das schwer flüchtige Ammoniumsulfat, welches dem Boden erhalten bleibt. Künstlicher oder feingemahlener Gyps findet Verwendung als Füllstoff billiger Papiersorten.

Fig. 144.

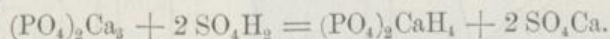


Calciumnitrat, Kalksalpeter $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$. Zerfliessliches, auch in Alkohol leicht lösliches Salz. Krystallisirt in Prismen $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$. Das Calciumnitrat bildet oft den Mauersalpeter, weisse Efflorescenzen, die in Gegenwart sich zersetzender Thierstoffe an feuchten Mauern entstehen und früher zur Salpeterbereitung verwendet wurden.

Calciumphosphat, phosphorsaurer Kalk, $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$. Von grosser Bedeutung ist das mineralische Vorkommen dieses unlöslichen Salzes als Phosphorit; ferner findet es sich mit Fluorcalcium als Apatit: $3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 + \text{Ca}(\text{Cl}, \text{Fl})_2$, hexagonale flächenreiche Säulen oder Tafeln (Fig. 144), die sich auch künstlich auf trockenem Wege erzeugen lassen. Das normale Calciummorthosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, bildet zu etwa 80 Proc. den anorganischen Hauptbestandtheil der Knochen, mit Calciumcarbonat und etwas Fluorcalcium. Auf nassem Wege erhält man reines, in Wasser nahezu unlösliches Calciumphosphat beim Fällen einer mit Ammoniak versetzten Chlорcalciumlösung durch Natriumphosphat, als weissen, gelatinösen Niederschlag, der sich aus Essigsäure krystallisiren lässt. Calciumphosphat löst sich leicht in allen Säuren, sogar schon in kohlendioxydhaltigem Wasser (unter Bildung von $(\text{PO}_4)_2\text{CaH}_4$, s. u., und $2\text{CO}_2\text{Ca}$), wodurch die leichte Aufnahme in den Pflanzenkörper und die Anhäufung in den Samen bedingt ist; auch durch Gegenwart mancher Salze wird das Calciumphosphat löslich. Das gefällte Calciumphosphat wird durch Wasser beim Kochen, sehr langsam sogar schon in der Kälte zersetzt, indem ein unlösliches basisches und ein sich lösendes saures Phosphat entstehen.

Einfach saures Calciumphosphat, $\text{PO}_4\text{CaH} + 2\text{H}_2\text{O}$, krystallinischer, in Wasser unlöslicher, in Essigsäure schwer löslicher Niederschlag, beim Vermischen einer mit Essigsäure angesäuerten Calciumchloridlösung mit einer solchen von gewöhnlichem Phosphorsalz.

Zweifach saures Calciumphosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{CaH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, erhält man als mässig (in 200 Th. H_2O) lösliches Salz in glänzenden rhombischen Tafeln aus einem der beiden vorigen Salze durch Auflösen in Phosphorsäure oder einer anderen Säure und Eindampfen der Lösung. Der Rückstand wird mit Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator krystallisirt. Das Wasser entweicht bei 100° ; bei 200° tritt Zerfall des Salzes in Wasser, Pyrophosphat und Metaphosphorsäure ein ($2(\text{PO}_4)_2\text{CaH}_4 = \text{P}_2\text{O}_7\text{Ca}_2 + 2\text{PO}_3\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$). Das zweifachsaure Calciumphosphat scheidet beim Kochen mit 40 Th. Wasser unlösliches, einfach saures Phosphat ab und Phosphorsäure bleibt gelöst ($(\text{PO}_4)_2\text{CaH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{CaH}.2\text{H}_2\text{O} + \text{PO}_4\text{H}_3$). Auch durch Natriumacetat wird aus seiner Lösung das einfach saure Salz gefällt. — Das zweifach saure Salz, auch Monocalciumphosphat genannt, ist technisch von Bedeutung, da es zur Darstellung von Phosphor (s. d.) und künstlichem Dünger dient; mit einer angemessenen Menge von Schwefelsäure erhält man aus den Knochen, den Phosphoriten etc. ein Gemenge von Monocalciumphosphat und Gyps, das man im Handel als „Superphosphat“ bezeichnet:



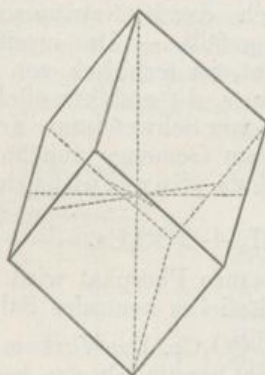
Das in demselben vorhandene leicht lösliche saure Phosphat wird von der Pflanze weit besser aufgenommen, wie unlösliches neutrales Salz.

Calciumcarbonat, kohlensaurer Kalk, CO_3Ca . Das Vorkommen dieser wichtigen Substanz in der Natur wurde bereits, als das bedeutendste des Calciums überhaupt, besprochen. Kalkspath und Arragonit werden seit 1788 trotz ihrer procentisch vollkommen gleichen Zusammensetzung wegen ihrer verschiedenen physikalischen Eigenschaften und ihrer abweichenden Krystallform (s. o.) als hervorragendes Beispiel für Dimorphismus betrachtet. Das spec. Gew. des Kalkspaths ist 2.723 und seine Härte wird = 3 gesetzt; der Arragonit hat das spec. Gew. 2.95 und bei demnach etwas stärkerer gegenseitiger Anziehung der Moleküle auch die grössere Härte 3.5. — Fällt man die Auflösung eines Calciumsalzes mit einem Alkalicarbonat, so entsteht ein Anfangs amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Derjenige, den man in Kalkwasser mit CO_2 erhält, geht in der Kälte bald in sehr kleine Kalkspathkryställchen, in der Wärme in solche von Arragonit über.

Beim Glühen zerfällt das Calciumcarbonat bei $5-600^\circ$ in Aetzkalk (s. d.) und Kohlendioxyd: die Dissociation ist aber nur dann vollständig, wenn das letztere entweichen kann. Glüht man das Calciumcarbonat dagegen in einem geschlossenen Gefäss, so schreitet die Zersetzung für jede Temperatur nur bis zu einem bestimmten Druck des entbundenen Kohlendioxyds fort: diese Grenze tritt ein bei 550° für einen Druck von 27 mm, bei 812° für einen Druck von 760 mm. Bei langsamer Abkühlung absorbiert der freigewordene Aetzkalk das Kohlendioxyd wieder vollständig, bei rascher Abkühlung jedoch nicht, da die Verbindungstemperatur von wasserfreiem CaO und CO_2 erst bei Rothglut liegt, und letzteres nicht rasch genug in den ziemlich compacten Kalk hineindiffundiren kann. — In reinem Wasser ist das Calciumcarbonat nicht vollständig unlöslich, bedarf indessen je nach der Tem-

peratur 9—16 000 Thle. desselben zur Lösung; sättigt man das Wasser mit Kohlendioxyd, so löst sich im Liter bei 0° 0.7 g und bei 10° 0.9 g; die Löslichkeit überschreitet jedoch eine Grenze von ca. 3 g nicht, auch wenn man das CO₂ unter starkem Druck in das Wasser hineinpresst. Man muss annehmen, dass Calciumcarbonat in kohlendioxydhaltigem Wasser als Bicarbonat (CO₃H)₂Ca gelöst sei. Erreicht Wasser, welches im Erdinnern mit CO₂ und CO₃Ca sich unter Druck gesättigt hat, die Erdoberfläche, so entweicht die Kohlensäure und das Calciumcarbonat

Fig. 145.



Kalkspath.

Fig. 146.

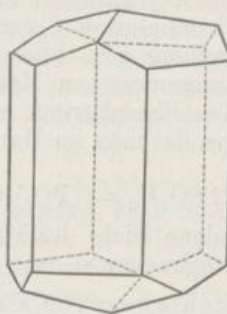
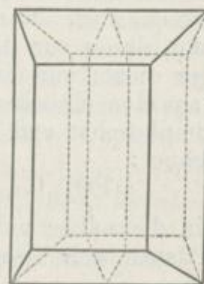


Fig. 147.



Arragonit.

scheidet sich als Kalksinter, Sprudelstein, Tropfstein u. s. w. ab. In der Kälte scheidet eine solche Lösung von Calciumcarbonat in kohlendioxydhaltigem Wasser mikroskopische Kalkspathkryställchen, oberhalb 90° nur Arragonit aus (s. o.).

Calciumsilicat, SiO₃Ca. Aus reinem Calciummetasilicat SiO₃Ca besteht der monocline Wollastonit oder Tafelspath, ein nicht sehr häufiges Mineral. Calciumsilicate finden sich in fast allen kieselsäurereichen Mineralien, in Verbindung mit den Silicaten anderer Metalle. Diese Doppelsilicate, wie Feldspath, Hornblende, Glimmer, sowie auch die überschüssige Kieselsäure als Quarz, finden sich in ausgezeichneten, grossen Krystallen in den äusserst langsam erstarrten Urgebirgen, wie z. B. dem Granit; rascher sind die jüngeren Eruptivgesteine (Basalt, Lava) erstarrt, und bilden demgemäss ein Gemisch kleiner, zuweilen nur mikroskopischer Krystalle; manche sehr rasch abgekühlte Doppelsilicate, die Obsidiane, sind durchsichtig und amorph, und kaum durch krystallinische Ausscheidungen getrübt.

Glas. Ein solches Doppelsilicat ist auch das Glas; es bildet dieses so ausserordentlich wichtige Kunstproduct eine aus dem feurigflüssigen Zustand erstarrte, gegen Wasser und Säuren sehr widerstandsfähige, meistens durchsichtige Vereinigung von Calciumsilicat mit Natrium- oder Kaliumsilicat (Kalkglas); für gewisse Zwecke kann man das Calcium ohne Aenderung der wesentlichsten Eigenschaften auch durch Blei ersetzen (Bleiglas).

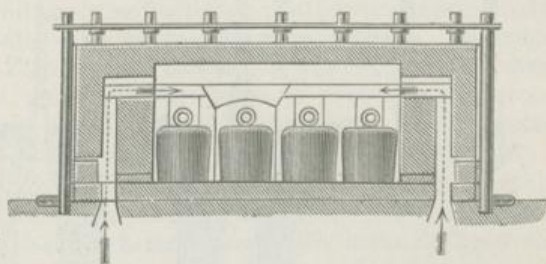
Wie weit die Glastechnik zurückreicht, ist unbekannt. Auf ägyptischen Monumenten aus dem 3. Jahrtausend vor unserer Aera sieht man die Kunst des Glasblasens dargestellt; solches ägyptisches Glas wurde in einer uns näher liegenden Epoche durch die Phöniciier in andere Länder eingeführt. In der römischen Kaiserzeit erzeugte Italien bereits sehr werthvolle Arbeiten; später wanderte die Glasfabrication zugleich mit der Weltherrschaft nach Byzanz; als auch dieses verfiel, wurde für das Mittelalter das handelbeherrschende Venedig die vornehmste Heimstätte der Glasindustrie; von dort aus wurden z. B. die alten Metallspiegel durch Glasspiegel verdrängt. In Böhmen und Deutschland kennt man kleinere Glashütten schon seit dem 10. Jahrhundert; Deutschland ist auch die Heimat der

Glasmalerei. Grosse Glasfabriken entstanden erst später in England und Frankreich; seit 1700 etwa goss man in Frankreich Spiegelglas, das man vorher nur durch Blasen und Walzen geformt hatte. Zur Zeit stehen auch die belgische, österreichische und deutsche Glasfabrication auf einer sehr

hohen Stufe. — Das Glas findet im praktischen Leben eine so ausgedehnte Verwendung, wie kaum ein anderes chemisches Fabricat; für die Chemie, die Naturwissenschaften, die Technik ist es das unentbehrlichste Hilfsmittel geworden. In Folge dessen ist man aber auch immer mehr genöthigt, die seit Jahrhunderten gesammelten empirischen Recepte, den gesteigerten Anforderungen entsprechend, nach rationalen Grundsätzen umzugestalten.

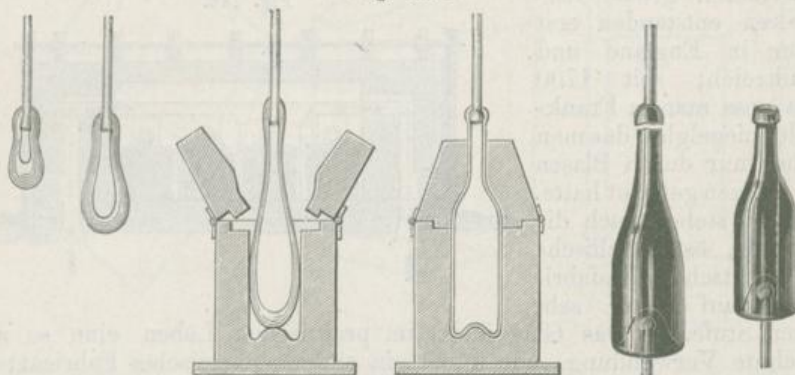
Kali- und Natronsilicate, sogenanntes Wasserglas, sind durchsichtig und amorph, aber wasserlöslich; Kalksilicate lösen sich zwar nicht in Wasser, aber erstarren nach der Schmelze leicht krystallinisch; eine Vereinigung von Alkali- und Kalksilicat zeigt dagegen alle, oben für das Glas angegebenen guten Eigenschaften. Zur Darstellung des Glases schmilzt man, zweckmässig mit Generatorgas-Feuerung und in Oefen aus sorgfältig combinirtem feuerfestem Material, die Rohproducte in geformten und dann gebrannten Häfen aus feuerfestem, kieselsäurereichem Thon bei Weissglut zusammen (Fig. 148). Für das gewöhnliche **Kalkglas** verwendet man ein Gemisch von Kieselsäure (reinstem Quarzsand mit bisweilen 99.7 Proc. SiO_2), Soda oder Pottasche und Kalk (der für weisses Glas eisenfrei sein muss). Die beste Glasmasse hat annähernd die Zusammensetzung eines Doppeltrisilicats: $\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, respective $\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, Natron- (Kalk-)glas resp. Kali- (Kalk-)glas, welche in Procenten enthalten: das Natronglas 75.5 SiO_2 , 12.9 Na_2O , 11.6 CaO ; das Kaliglas 70.8 SiO_2 , 18.3 K_2O , 10.9 CaO ; von derartigem Glas, staubförmig gepulvert, nimmt 10procen-tige Salzsäure auch nach eintägigem Digeriren bei 40 bis 50° kaum 0.1

Fig. 148.



bis 0.2 Proc. auf. Alkalien, selbst in grosser Verdünnung, greifen das Glas wegen ihrer Verwandtschaft zur Kieselsäure stets unter Bildung von Alkalisilicat dagegen relativ stark an. Das Natronglas ist verhältnissmässig leicht schmelzbar und findet daher Verwendung zu Scheiben und Gefässen aller Art. Das Kaliglas, böhmische Glas oder Crown Glas ist schwerer schmelzbar und härter als das Natronglas. Ein zu chemischen Arbeiten sehr geeignetes, gegen starke Salzsäure oder Salpetersäure höchst widerstandsfähiges Glas erhält man, wenn man für den nothwendigen Alkaligehalt zur einen Hälfte Kali, zur anderen Natron verwendet; dieses Natronkaliglas schmilzt leichter als das böhmische und kann daher zu Gefässen aller Art leicht verarbeitet werden.

Fig. 149.



Für die Verarbeitung des Glases ist es von wesentlicher Bedeutung, dass dasselbe keinen scharfen Schmelz- oder Erstarrungspunkt besitzt, sondern ganz allmählich aus dem festen in den leichtflüssigen Zustand übergeht, durch alle Grade der Zähflüssigkeit hindurch; dieser Umstand macht das Glas zu einem der bildsamsten Stoffe. Mit der völlig geschmolzenen Glasmasse giesst man auf gusseisernen Platten grosse Spiegelscheiben, die man schleift und polirt; sowohl die stärksten Glasstäbe und Röhren, wie die feinste Glaswolle gewinnt man durch Ausziehen der weniger heissen, bereits zähflüssigen Masse; Glasröhren fabricirt man in der Weise, dass man Glas an einer meterlangen Eisenröhre, der „Pfeife“ zu einem Kölbchen ausbläst, dessen Boden in der Hitze an ein Hefteisen anklebt, und sodann Pfeife und Hefteisen nach zwei entgegengesetzten Richtungen auszieht; aus derselben zähflüssigen Masse werden alle „Hohlgläser“, wie Flaschen, Kolben, Retorten mit der „Pfeife“ geblasen (Fig. 149); massivere Objecte, wie Teller, dickwandige Trinkgläser, werden aus dem zähflüssigen Glase in Formen gepresst; kleinere Glasscheiben gewinnt man nicht durch Giessen, sondern durch Auswalzen von Glas, welches man vorher durch Blasen in Cylinderform gebracht hat, indem man diese Cylinder vor dem Walzen der Länge nach durchschneidet und aufrollt.

Nicht zu rasches Erkalten der Glasfabricate in einem Kühllofen ist nothwendig, damit das Glas durch die ganze Masse gleichmässig und

frei von Spannungen bleibt und seine Elasticität behält. Allzu langsames, in der Nähe der Erweichungstemperatur länger verweilendes Abkühlen bewirkt das „Entglasen“, d. h. das Krystallinisch- und dadurch Mattwerden des Glases, wobei sich mikroskopische Krystalle bilden, welche mit verschiedenen natürlichen Silicaten identisch sind. Wenn durch die Atmosphären das Alkali, besonders des alkalireichen Glases, ausgewaschen wird, so „erblindet“ das Glas, indem es sich mit einem Ueberzug von Calciumsilicat überzieht; durch Erhitzen mit Salzsäure unter hohem Druck tritt das Erblinden rasch ein.

Das **Bleiglas** (Flintglas, Strass, Krystallglas), als Doppeltrisilicat $\text{PbO} \cdot 3 \text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ mit 53.4 SiO_2 , 32.7 PbO und 13.8 K_2O , oder von ähnlichen Zusammensetzungen, ist farblos, leichter schmelzbar als das Kalkglas, weicher und daher leichter zu schleifen. Freilich ist es auch gegen chemische Einflüsse empfindlicher. Es besitzt starkes Lichtbrechungsvermögen, weshalb man es zu optischen Gläsern, besonders Linsen, verwendet; durch Zusatz von Thallium, Borsäure, Phosphorsäure und Fluoriden sucht man seine Eigenschaften je nach der Benutzung noch zu modificiren. Wegen seines Glanzes braucht man es für Luxusgegenstände; sein schöner Klang macht es geeignet zu Trinkgläsern.

Durch Zusatz von Knochenasche oder Phosphorit zu dem gewöhnlichen Natronglas wird dasselbe undurchsichtig und man erhält das „Milchglas“; ähnliche Gläser bekommt man auch beim Zufügen von Zinnoxid, Kryolith, Flussspath u. s. w. Die Emailgläser sind zinnoxydhaltige Bleialkalisilicate; bisweilen ist auch Bleiarseniat und Aehnliches in ihnen vorhanden. Das oberflächliche Mattätzen des Glases wird durch sehr verdünnte Flusssäure ausgeführt. Durch Auflösen von Metallen oder Metalloxyden in der geschmolzenen Glasmasse, wobei sich gefärbte Doppelsilicate bilden, entstehen gefärbte Gläser; dabei verwendet man Eisenoxydul für das gewöhnliche Grün der Flaschen, Eisenoxyd und Brauneisen für Braungelb und Braun, Chromoxyd für ein lebhaftes Grün, Kupferoxyd für mattes Blaugrün, Kobaltoxydul für intensives Blau, Manganoxyd für violettes Glas; schwarze Gläser resultiren durch Zusatz von sehr viel Kobalt, Eisen, Kupfer u. s. w. Mit Hilfe von Goldsalzen fabricirt man das Goldrubinglas; mit Kupfer das rothe Kupferrubin; Aventurin ist ein von zahlreichen kleinen, glänzenden Kupferkryställchen durchsetztes buntes Glas.

Schwefelverbindungen des Calciums.

Schwefelcalcium, Calciummonosulfid, CaS , erhält man durch Glühen von Calciumsulfat mit Kohlenpulver oder im Wasserstoffstrom. Es entsteht auch, wenn man ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Kohlendioxyd über glühenden Kalk leitet; Calciumoxydhydrat geht im Schwefelwasserstoffstrom schon bei 60° in Sulfid über. Das Schwefelcalcium ist eine weisse, amorphe Masse, die sich in Wasser zwar nicht löst, aber langsam mit demselben zu Calciumoxydhydrat und Calciumsulfhydrat zersetzt. Im Dunkeln leuchtet das Schwefelcalcium, wenn es vorher dem Lichte ausgesetzt war. — Die „Sodarückstände“ des Leblancprocess bestehen wesentlich aus Calciumsulfid, und werden ent-

weder nach dem Chanceverfahren (S. 168 u. 343) auf Wiedergewinnung des Schwefels verarbeitet, oder dienen zur Fabrication von unterschwefligsaurem Natron (S. 191 u. 344) oder von Natriumhydrosulfid (S. 348).

Calciumsulfhydrat, $\text{Ca}(\text{SH})_2$. Aus dem vorigen mit Wasser, oder beim Zuleiten von H_2S zu Kalkmilch oder trockenem Calciumoxydhydrat. Das Sulfhydrat bildet äusserst lösliche Prismen, die beim Erwärmen mit Wasser leicht in Oxysulfhydrat $\text{Ca}(\text{OH})(\text{SH}) + 3 \text{H}_2\text{O}$ übergehen; es dient als Enthaarungsmittel in der Gerberei.

Calciumpolysulfide entstehen beim Erwärmen des Monosulfids mit Schwefel und Wasser; beim Kochen von Kalkmilch mit Schwefel; oder wenn man Kalk und Schwefel im Tiegel glüht. Im letzteren Falle erhält man eine graue oder gelbe Masse, die „Kalkschwefelleber“, ein Gemenge von Schwefelcalcium, Calciumpolysulfiden und Calciumsulfat. Durch Säurezusatz wird aus derartigen Lösungen H_2S entwickelt und Schwefel in sehr fein vertheiltem Zustande, als „Schwefelmilch“, ausgefällt; giesst man dagegen umgekehrt die gelösten Polysulfide zu viel verdünnter Säure, so scheidet sich Wasserstoffsulfid (s. d.) ölförmig aus.

Stickstoffcalcium.

Erhitzt man Calciumamalgam in einer trockenen Stickstoffatmosphäre auf dunkle Rothglut, dann erhält man Stickstoffcalcium N_2Ca_3 als braune, bei hoher Temperatur etwas flüchtige Masse. Dieselbe zersetzt sich mit Wasser zu Kalkhydrat und Ammoniak. Analog sind Stickstoffstrontium N_2Sr_3 und Stickstoffbaryum N_2Ba_3 .

Phosphorcalcium.

Calciumphosphid, Ca_3P_2 , bekommt man gemengt mit pyrophosphorsaurem Kalk, wenn man Kalk in einem Tiegel mit durchlöcherter Deckel zum Glühen erhitzt und mit Hilfe eines langen bis zum Tiegelboden hinabgehenden, eisernen Rohrs Phosphorstangen einträgt: $14 \text{CaO} + 14 \text{P} = 5 \text{Ca}_3\text{P}_2 + 2 \text{P}_2\text{O}_5\text{Ca}_2$. Das Präparat dient zur Darstellung von Phosphorwasserstoff (s. d.).

Kohlenstoffcalcium, Calciumcarbid, C_2Ca .

Davy beschrieb bereits 1808 eine Kohlenstoffverbindung des kurz zuvor von ihm entdeckten Metalls Kalium, das Kaliumcarbid; an dieses reihten sich später andere Carbide an, die theils von dem Genannten, ganz besonders aber von Wöhler um 1860 aus Erden und Kohle mit Hilfe von Erhitzung durch den elektrischen Strom dargestellt wurden; zu diesen letzteren Substanzen gehörte auch das von Wöhler durch Erhitzen einer Calcium-Zink-Legirung mit Kohle zum ersten Male erhaltene Calciumcarbid, das neuerdings mit Hilfe der elektrischen Schmelzöfen (S. 270) in grossem Maassstabe gewonnen werden konnte.

Kohlenstoff- oder Acetylencalcium, C_2Ca , entsteht beim viertelstündigen Zusammenschmelzen von Kalk mit Kohle in einem elektrischen Ofen (Moissan, Wilson): $\text{CaO} + 3 \text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$. Dabei

erzeugt der elektrische Flammenbogen eine Temperatur von über 3000°, bei welcher Temperatur das Carbid schmilzt und in Formen abgelassen werden kann, in denen es zu blättrig krystallinischen Massen erstarrt.

Calciumcarbid liefert mit Wasser schon bei der blossen Berührung stromweise reines Acetylen (Wöhler 1862), das auf diesem Wege sowohl im Kipp'schen Apparat, wie auch technisch dargestellt werden kann. Im Sauerstoffstrom entzündet, verbrennt C_2Ca mit hellem Licht zu CO_2Ca . Mit Schwefel gibt es leicht Calciumsulfid und Schwefelkohlenstoff. — Aehnliche Carbide kennt man für Sr und Ba.

Siliciumcalcium.

Siliciumcalcium, $CaSi_2$, bildet sich durch Zusammenschmelzen von Si, $CaCl_2$ und Na unter einer Kochsalzdecke, oder aus Kalk und Kohle mit viel Quarz im elektrischen Ofen. Bleigraue krystallinische Masse oder hexagonale Krystalle. Wird durch Wasser (unter Wasserstoffentwicklung) und die meisten verdünnten Säuren zersetzt.

Für Nachweis und Abscheidung des Calciums benutzt man das kaum lösliche Calciumcarbonat oder das ganz unlösliche Calciumoxalat, indem man in neutraler oder ammoniakalischer Lösung arbeitet. Der nichtleuchtenden Flamme ertheilen Calciumverbindungen eine intensiv gelbrothe Färbung. Gewogen wird das Calcium entweder als Sulfat, Carbonat oder als Aetzkalk (durch starkes Glühen des Carbonats oder Oxalats).

64. Strontium.

Sr = 87.62.

Die Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Strontianverbindungen sind dessen beide mineralischen Vorkommnisse als Strontianit, CO_3Sr , und Cölestin, SO_4Sr . Bald nach der Auffindung des natürlichen Baryumcarbonats glaubte man dieses auch bei Strontian in Schottland gefunden zu haben: Crawford bemerkte jedoch 1790, dass das betreffende Mineral eine eigenthümliche Erdart enthalte, was dann bald bestimmter von mehreren Seiten nachgewiesen wurde. Kleine Mengen von Strontium sind in vielen Arragoniten, Kalkspathen und Kalksteinen enthalten: daher auch in Quellen und Flüssen, sowie im Meer.

Das metallische Strontium wird durch Elektrolyse von geschmolzenem wasserfreien Strontiumchlorid erhalten, dem etwas Salmiak beigemischt ist; man sorgt dafür, dass das Salz in der Zersetzungszone zum Schutz der aufsteigenden Metallkugeln von einer noch nicht geschmolzenen Kruste bedeckt ist. Das Strontium ist ein hell messinggelbes Metall, vom spec. Gew. 2.5 und härter als Calcium. Es schmilzt bei beginnender Rothglut. An der Luft oxydirt es sich, entzündet, verbrennt es mit hellem Glanze und zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Strontiumverbindungen sind ausgezeichnet durch die prachtvolle rothe Färbung, welche sie der nichtleuchtenden Flamme ertheilen und zeigen ein Spectrum (vgl. die Spectraltafel) von sechs hellen rothen Linien neben einer orangen und einer blauen.