

ist die am niedrigsten schmelzende Mischung, die sich aus mehreren Metallen darstellen läßt (vgl. die niedrig schmelzenden Legierungen des Wismuts (S. 224).

Die Erdalkalimetalle.

Diese Gruppe umfaßt fünf Metalle, die nur zweiwertige Ionen bilden. Den Namen „Erdalkalimetalle“ führen sie, weil ihre Oxyde dem Wasser alkalische Réaktion erteilen, während sie durch ihre Schwerlöslichkeit an die eigentlichen „Erden“ erinnern. Sie zerfallen in zwei Untergruppen, deren eine Calcium, Strontium und Barium, die andere Magnesium und Beryllium umfaßt.

Calcium, Ca.

Atomgewicht 40,09.

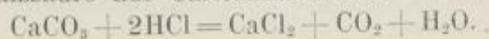
Das Calcium gehört zu den verbreitetsten Metallen, kommt aber nur in Form seiner Verbindungen vor, besonders häufig als Karbonat, CaCO_3 (Kalkstein, Marmor, Kreide), als Sulfat, CaSO_4 (Gips), als Fluorid, CaF_2 (Flußspat), ferner als Silikat und Phosphat. Auch im tierischen Organismus spielen die Calciumverbindungen eine wichtige Rolle, so bestehen die Schalen der Muscheln im wesentlichen aus Calciumkarbonat, die Knochen der Säugetiere aus Calciumphosphat. Das häufigste aller Calciumsalze ist das Karbonat, das als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller nicht natürlich vorkommenden Calciumverbindungen dient.

Das metallische Calcium wird durch elektrolytische Zersetzung von geschmolzenem Calciumchlorid gewonnen. Es ist ein auf der frischen Schnittfläche silberweißes Metall vom spezifischen Gewicht 1,52 und dem Schmelzpunkt 800° . Auf Wasser wirkt es sehr langsam, auf verdünnte Säuren schnell unter Wasserstoffentwicklung ein. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Calciumoxyd, doch bildet sich hierbei auch eine Verbindung von Calcium mit Stickstoff, das Calciumnitrid. Das Calcium tritt in seinen Verbindungen nur zweiwertig auf, es bildet mithin die Ionen Ca^{++} . Seine Salze mit den Halogenen sind in Wasser leicht löslich mit Ausnahme des Calciumfluorids, von den andern Salzen sind durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet das Sulfat, das Silikat, das Oxalat und das neutrale Karbonat und Phosphat.

Wird metallisches Calcium im Wasserstoffstrom erhitzt, so entsteht Calciumhydrid, CaH_2 , eine weiße, feste Verbindung. Mit Stickstoff verbindet sich das Calcium bei Rotglut zu Calciumnitrid, Ca_3N_2 , einer hellbraunen Masse, die durch Wasser in Calciumhydroxyd und Ammoniak zerlegt wird: $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$.

Verbindungen des Calciums mit den Halogenen.

Calciumchlorid, CaCl_2 , Calcium chloratum, Chlorcalcium, kommt im Tachhydrit, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, vor, ferner im Meerwasser und in der Ackererde. Es wird in der Technik in großen Mengen als Nebenprodukt gewonnen, z. B. beim Ammoniaksodaverfahren oder bei der Darstellung des Kohlendioxyds durch Einwirkung von Salzsäure auf Calciumkarbonat:

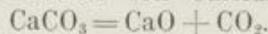


Beim Eindampfen der wässerigen Lösung erhält man ein zerfließliches, sehr hygroskopisches, in sechsseitigen hexagonalen Säulen kristallisierendes Salz der Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen löst es sich in seinem Kristallwasser, gibt dann einen Teil davon ab unter Bildung des Salzes $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und schließlich hinterbleibt die wasserfreie Verbindung CaCl_2 zunächst als eine poröse, schwammförmige Masse, die schließlich bei etwa 800° schmilzt. Sie bindet mit großer Begierde Wasser und dient daher zum Trocknen von Gasen und organischen Flüssigkeiten, wie Äther und Chloroform. Hierzu verwendet man entweder das seiner großen Oberfläche wegen sehr wirksame schwammförmige oder das bis zum Schmelzen erhitzte und in Stangen gegossene Calciumchlorid. Beim Schmelzen reagiert es leicht mit der Luftfeuchtigkeit und zeigt dann alkalische Reaktion, da sich etwas Calciumoxyd bildet: $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + 2\text{HCl}$. In Wasser löst sich das wasserfreie Salz unter starker Wärmeentwicklung, während sich das Hydrat unter Abkühlung löst und zu Kältemischungen dient (S. 58). Da der Siedepunkt einer Lösung mit der Konzentration steigt, so lassen sich Calciumchloridlösungen herstellen, die weit über 100° sieden. So liegt der Siedepunkt einer Lösung von Calciumchlorid in der gleichen Gewichtsmenge Wasser bei 128° , wovon man zur Herstellung von Dampf- oder Wasserbädern von höherer Temperatur Gebrauch macht. Der Gefrierpunkt einer konzentrierten Lösung liegt weit unter 0° , und man benutzt solche in Kältemaschinen auf -20° abgekühlte Calciumchloridlösungen zur Kühlung großer Räume, wie der Lagerkeller der Bierbrauereien und der Kühlräume in Schlachthäusern, die sie in einem Röhrensystem durchfließen.

Calciumfluorid, CaF_2 , ist ein häufig vorkommendes Mineral, das den Namen Flußspat führt. Dieser Name rührt daher, daß es mit vielen Schlacken leicht schmelzbare Gemenge bildet und daher in der Metallurgie als Flußmittel dient. Der Flußspat ist häufig schön gefärbt, kristallisiert im regulären System in Würfeln oder Oktaedern und phosphoresziert nach gelindem Erwärmen. Von dieser Erscheinung rührt der Name Fluoreszenz. Das Calciumfluorid ist im Gegensatz zum Chlorid, Bromid und Jodid in Wasser unlöslich, es wird als gallertartiger Niederschlag aus der Lösung eines Calciumsalzes durch ein lösliches Fluorid gefällt: $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaF} = \text{CaF}_2 + 2\text{NaCl}$. Der Flußspat ist die verbreitetste aller Fluorverbindungen und dient daher zu ihrer technischen Darstellung.

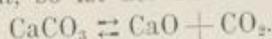
Calciumoxyd, CaO , und Calciumhydroxyd, Ca(OH)_2 .

Das Calciumoxyd, gebrannter Kalk oder Ätzkalk, wird in großen Mengen durch Erhitzen von Calciumkarbonat hergestellt:



Das geschieht in Kalköfen, in denen man entweder durch die lose angehäuften Stücke von Kalkstein eine Flamme schlagen läßt, oder man führt in Schachtöfen abwechselnd Schichten von Kalkstein und Kohle von der oberen Öffnung her ein. Während die Kohle verbrennt, wandelt sich der Kalkstein in gebrannten Kalk um, der unten abgezogen wird. Diese Öfen gestatten einen ununterbrochenen Betrieb. In manchen Fällen wird das hierbei entweichende Kohlendioxyd abgesaugt und zu andern Zwecken, wie zur Darstellung von Ammoniak-soda, verwandt.

Da durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf gebrannten Kalk Calciumkarbonat entsteht, so ist der Prozeß umkehrbar:



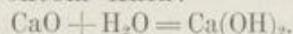
Ob er in der einen oder andern Richtung verläuft, hängt von der Temperatur und von dem Druck ab, mit dem das Kohlendioxyd auf das Calciumkarbonat einwirkt. Jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Druck, bei dem zwischen dem Calciumkarbonat und seinen Spaltungsstücken Gleichgewicht besteht, ist der Druck höher, so findet Bildung von Calciumkarbonat statt, ist er niedriger, so spaltet es sich, der Vorgang ist also den Gesetzen der Dissoziation unterworfen (S. 192). Bei Atmosphärendruck findet die Spaltung bei 812° statt, d. h. bei dieser Temperatur beträgt die Dissoziationsspannung des Calciumkarbonats eine Atmosphäre. Man ersieht hieraus, daß die Zersetzung des kohlen-sauren Kalks in einem geschlossenen Gefäß niemals eine vollständige sein könnte, da mit der Abspaltung des Kohlendioxyds auch eine Vermehrung des Drucks stattfinden würde, die der Reaktion entgegenwirkt, hingegen wird die Reaktion erleichtert, also schon unterhalb 812° stattfinden, wenn der Druck des Kohlendioxyds geringer ist als eine Atmosphäre. Da nun die Wirkung der Gase nicht vom absoluten Druck, sondern von ihrem Partialdruck abhängt (S. 19), so wird die Zersetzung des Calciumkarbonats sehr begünstigt, wenn das gebildete Kohlendioxyd sofort entfernt wird. Hiervon wird in der Technik Gebrauch gemacht, indem man in den Kalköfen für starke Zugluft sorgt. Die Zersetzung des Calciumkarbonats zeigt die größte Ähnlichkeit mit einer verdampfenden Flüssigkeit. Ebenso wie eine hochsiedende Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wird auch das Calciumkarbonat schon bei gewöhnlicher Temperatur eine geringe Zersetzung erleiden, doch ist sie erst von etwa 500° ab meßbar.

Phasenregel. Diese Verhältnisse bei der Zersetzung des Calciumkarbonats ergeben sich aus der Phasenregel. Unter Phase versteht man ein homogenes, unter sich durchaus gleichartig zusammengesetztes System. Wasser und Öl bilden zwei Phasen, ebenso eine wässrige Salzlösung und Öl, denn auch die Salzlösung ist durch ihre ganze Masse gleichartig zusammengesetzt. Mehrere miteinander gemischte Gase bilden nur eine Phase, mischbare Flüssigkeiten bilden zusammen eine Phase, nicht mischbare mehrere. Es können die verschiedenen Phasen auch chemisch gleich zusammengesetzt sein, so bilden Eis, Wasser und Dampf drei verschiedene Phasen. Feste Körper werden im allgemeinen so viele Phasen bilden, als Stoffe vorhanden sind. Eine Phase ist also ein homogenes System (homós, gleich), das sich durch eine physische Trennungsfläche von einem andern System absondert, mehrere Phasen bilden zusammen ein heterogenes System (héteros verschieden).

Die von GIBBS aufgestellte Phasenregel behandelt das Gleichgewicht in heterogenen Systemen. Neben den Phasen sind hier die Bestandteile des Systems zu unterscheiden, unter denen die Komponenten des Systems zu verstehen sind, aus denen sich alle am Gleichgewicht beteiligten Stoffe bilden können. So bestehen die beiden Phasen Wasser-Eis nur aus einem Bestandteil, das System $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$ besteht aus zwei Bestandteilen, CaO und CO_2 , aus denen sich die dritte Phase, CaCO_3 , zu bilden vermag. Die Zusammensetzung des Systems $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$ ist nun von der Temperatur und vom Druck abhängig, Zusammensetzung, Temperatur und Druck sind aufeinander angewiesen, ändert sich eins von ihnen, so müssen sich auch die beiden ändern. Man nennt solche Bedingungen, die man innerhalb gewisser Grenzen ändern kann, ohne daß sich die Anzahl der Phasen ändert, die Freiheitsgrade des Systems. Da sich nun bei unserem Beispiele entweder nur die Temperatur oder der Druck oder die Zusammensetzung willkürlich ändern läßt, die Änderung der beiden andern Bedingungen aber damit schon festgelegt ist, so besitzt dieses System nur eine Freiheit. Bezeichnet man die Zahl der Freiheiten mit F, die der Bestandteile mit B und die der Phasen mit P, so besteht für das Gleichgewicht in heterogenen

Systemen die Gleichung: $F + P = B + 2$, d. h. in einem heterogenen System ist die Summe der Phasen und Freiheiten um 2 höher als die der Bestandteile. In dem heterogenen System Calciumkarbonat, Calciumoxyd und Kohlendioxyd beträgt die Zahl der Phasen 3, die der Bestandteile 2, es ist also $F + 3 = 2 + 2$ oder $F = 1$, d. h. es besteht nur eine Freiheit.

Das durch Brennen dargestellte Calciumoxyd ist weiß und amorph, sein spezifisches Gewicht beträgt etwa 3. Es ist nur bei den höchsten überhaupt erreichbaren Temperaturen schmelzbar, z. B. im elektrischen Lichtbogen. Im Knallgasgebläse erhitzt, strahlt es ein blendend weißes Licht aus, wovon im DRUMMOND'schen Kalklicht namentlich als Lichtquelle für Projektionsapparate Gebrauch gemacht wird. An trockner Luft ist der gebrannte Kalk beständig, an feuchter zieht er schnell Wasser und Kohlendioxyd an, mit Wasser vereinigt er sich unter lebhafter Erwärmung und heftigem Aufwallen der Masse zu Calciumhydroxyd oder gelöschtem Kalk:



Dieser stellt ein weißes, staubiges, amorphes Pulver dar, das hygroskopisch ist, sich aber nur wenig in Wasser löst. Bei gewöhnlicher Temperatur löst er sich in 700 T. Wasser, mit zunehmender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab, bei 100° ist sie nur halb so groß, so daß sich die gesättigte Lösung beim Erwärmen trübt. Die klare Lösung des Calciumhydroxyds stellt das Kalkwasser dar, eine Suspension gelöschten Kalks in einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Wasser heißt Kalkmilch. Manche organische Verbindungen, wie Glycerin und Rohrzucker, die sich mit dem Calciumhydroxyd zu Verbindungen vereinigen, erhöhen seine Löslichkeit bedeutend. In der wässrigen Lösung dissoziiert das Calciumhydroxyd in Calciumjonen und Hydroxyljonen: $\text{Ca(OH)}_2 = \text{Ca}^{++} + 2\text{OH}^-$, und zwar ist die Konzentration der Hydroxyljonen trotz der geringen Löslichkeit groß genug, um dem Kalkwasser stark alkalische Reaktion zu erteilen. In offenen Gefäßen trübt sich die Lösung, da sich infolge des Kohlendioxydgehalts der Luft unlösliches Calciumkarbonat bildet:



Der gelöschte Kalk stellt die billigste Base dar, er wird daher in der Technik viel benutzt, so zur Darstellung des Ammoniaks aus den Ammoniumsalzen, zur Darstellung von Natronlauge aus Soda, zur Verseifung von Fetten, zur Reinigung des Leuchtgases, in der Gerberei zur Enthaarung der Felle usw., bei weitem die größte Menge aber wird dargestellt, um zur Bereitung des Mörtels Verwendung zu finden.

Aqua Calcariae, Kalkwasser, wird bereitet, indem man 1 T. gebrannten Kalk mit 4 T. Wasser löscht, den entstandenen Brei in einer Flasche mit 50 T. Wasser kräftig durchschüttelt, das Wasser nach dem Absetzen vom Bodensatz abgießt, diesen von neuem mit 50 T. Wasser anschüttelt und vor dem Gebrauche filtriert. Das Kalkwasser ist klar, farb- und geruchlos, von laugenhaftem Geschmack und stark alkalischer Reaktion. Da es eine gesättigte Lösung von Calciumhydroxyd darstellt, so trübt es sich beim Erwärmen. Die Gehaltsbestimmung geschieht durch Titration mit Normalsalzsäure. 100 ccm dürfen zur Neutralisation nicht weniger als 4 und nicht mehr als 4,5 ccm Normal-Salzsäure erfordern, was einem Gehalt von 1,48—1,66 g Calciumhydroxyd im Liter entspricht.

Mörtel. Das „Löschen“ des Kalks zur Bereitung von Mörtel geschieht in aus Brettern zusammengefügtten Kästen. Zur Vollendung des Löschens wird der dicke Kalkbrei einige Zeit in Gruben sich selbst überlassen, dann wird er mit 3—4 Teilen Sand angerührt und die dabei entstehende plastische Masse wird als Bindemittel zwischen die Bausteine gestrichen. Durch Verdunstung des Wassers schrumpft die Masse etwas ein, der beigemischte Sand bewirkt hierbei die Bildung zahlreicher Poren, und durch die Kohlensäure der Luft findet die Bildung von Calciumkarbonat statt. Dadurch wird von neuem Wasser frei: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, und die Mauern „schwitzen“ daher so lange, bis sich das gesamte Calciumhydroxyd in Karbonat umgewandelt hat. Hierauf beruht das Austrocknen von Neubauten mittelst Koksbecken. Nicht die Wärme des glühenden Koks, sondern das bei seiner Verbrennung entstehende Kohlendioxyd bewirkt die Austrocknung, an Stelle von Koks kann daher auch direkt Kohlendioxyd angewandt werden. Unterbleibt die künstliche Austrocknung, so können die Mauern trocken erscheinen, beginnen aber zu schwitzen, sobald die Räume bewohnt werden und durch die Atmung der Menschen Kohlensäure in die Luft gelangt. Die die Bindung der Ziegelsteine vermittelnde Masse besteht schließlich nicht nur aus Calciumkarbonat, sondern unter dem Einfluß des Sandes scheint sich auch Calciumsilikat zu bilden.

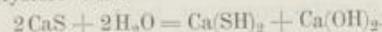
Schwefelverbindungen des Calciums.

Das Calcium verbindet sich, wie die Alkalimetalle, in mehreren Verhältnissen mit Schwefel. Außer dem einfachen Sulfid CaS kennt man noch die Polysulfide CaS_4 und CaS_5 .

Calciummonosulfid, CaS , entsteht durch Glühen von Calciumoxyd in Schwefeldampf oder bequemer durch Reduktion des Calciumsulfats durch glühende Kohle:



Es ist ein weißes, amorphes Pulver, das technisch dargestellte enthält die Verunreinigungen des natürlichen Gipses und ist gelblich bis rötlich gefärbt. Es besitzt die Eigenschaft der Phosphoreszenz, d. h. die Fähigkeit, nach vorausgegangener Belichtung im Dunkeln zu leuchten, und dient daher, ebenso wie die entsprechenden Verbindungen des Bariums und Strontiums, zur Herstellung von selbst leuchtenden Gegenständen. In Wasser löst es sich nur wenig, wobei es zu Calciumhydrosulfid und Calciumhydroxyd hydrolysiert wird:



Das reine Calciumhydrosulfid wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalkmilch bis zur Sättigung erhalten: $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{Ca(SH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Es stellt farblose, in Wasser leicht lösliche Prismen der Zusammensetzung $\text{Ca(SH)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dar. Die Lösungen der Polysulfide entstehen beim Kochen von Calciummonosulfid mit Schwefel und Wasser, beim Eindunsten erhält man die amorphen Verbindungen CaS_4 und CaS_5 .

Das als Calcium sulfuratum bezeichnete und bei Hautleiden und als Enthaarungsmittel angewandte Präparat wird durch Glühen eines innigen Gemisches von 5 T. gebranntem Kalk mit 4 T. sublimiertem Schwefel hergestellt. Es ist keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch von Calciummonosulfid, geringen Mengen von Polysulfiden und Calciumsulfat. In Wasser löst es sich wenig und entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff. Das vom Ergänzungsbuch zum deutschen Arzneibuch vorgeschriebene Präparat soll wenigstens 35% CaS enthalten, was festgestellt wird, indem 1 g mit einer kochenelosen Lösung von 1,2 g Kupfersulfat in 50 ccm Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde digeriert wird. Es muß hierbei alles Kupfer als Kupfersulfid gefällt werden, so daß das Filtrat mit Kaliumferrocyanid keine Kupferreaktion mehr gibt.

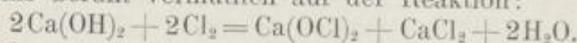
Als Liquor Calcii sulfurati oder Solutio Vlemingkx ist eine Lösung in Gebrauch, die durch Kochen von 1 T. gebranntem Kalk und 2 T. gereinigtem

Schwefel mit Wasser hergestellt wird. Sie enthält Calciumpentasulfid und Calciumthiosulfat: $3\text{CaO} + 12\text{S} = 2\text{CaS}_5 + \text{CaS}_2\text{O}_3$.

Außer den Schwefelcalciumverbindungen dient als Enthaarungsmittel auch ein arsenhaltiges Präparat, das aus dem Orient stammende Rhusma, das durch Anreiben von 1 T. Auripigment (As_2S_3) und 5 T. Ätzkalk mit 4 T. heißem Wasser dargestellt wird. Hierbei bildet sich Calciumsulfarsenit und Calciumarsenit: $6\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{As}_2\text{S}_3 = \text{Ca}_3(\text{AsS}_3)_2 + \text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Verbindungen des Calciums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Chlorkalk, *Calcaria chlorata* oder Bleichkalk heißt das Einwirkungsprodukt von Chlor auf gelöschten Kalk. Der wirksame Bestandteil des Chlorkalks ist das Calciumsalz der unterchlorigen Säure, Calciumhypochlorit, Ca(OCl)_2 . Die technische Darstellung des Chlorkalks, die in sehr großem Maßstabe, namentlich in Großbritannien, ausgeführt wird, beruht darauf, daß möglichst reiner und fein zerriebener gelöschter Kalk in sehr dünnen Schichten ausgebreitet und der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wird. Die Bildung des Chlorkalks beruht vermutlich auf der Reaktion:



Es gelingt aber nicht, den gesamten gelöschten Kalk zu chlorieren, vielmehr enthält der Chlorkalk stets noch mehr oder weniger große Mengen von Calciumhydroxyd, so daß er als ein Gemisch von Calciumhypochlorit, Calciumchlorid und Calciumhydroxyd aufzufassen ist. Möglicherweise sind auch Calciumhypochlorit und Calciumchlorid nicht nebeneinander vorhanden, sondern bilden ein gemischtes Salz entsprechend der Formel $\text{Ca} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{matrix}$, dessen Bildung durch die Gleichung

$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Cl}_2 = \text{Ca} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$ auszudrücken wäre. Für die Reaktionen des Chlorkalks sind beide Auffassungen gleichbedeutend, denn seine Lösung enthält in beiden Fällen die Ionen Ca^{++} , OCl^- und Cl^- .

Der Chlorkalk stellt ein weißes, wenig hygroskopisches Pulver dar, das nach unterchloriger Säure riecht und sich in Wasser unter Hinterlassung eines aus Calciumhydroxyd bestehenden Rückstandes löst. Die Lösung zeigt die Reaktionen der unterchlorigen Säure, auf Zusatz von Säuren entwickelt sie also Chlor, und zwar gibt der Chlorkalk unter der Einwirkung einer Säure dieselbe Menge Chlor ab, die er bei seiner Bildung aufgenommen hat:



Beim Liegen an der Luft verliert er allmählich an Chlor, da auch der Kohlensäuregehalt der Luft eine langsame Chlorentwicklung hervorruft, während gleichzeitig etwas chloresäures Salz, $\text{Ca(ClO}_3)_2$, entsteht. Beim Erhitzen gibt der Chlorkalk Sauerstoff ab, da sich das Hypochlorit zersetzt:



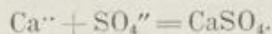
Diese Spaltung findet in geringem Maße auch schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, so daß beim Aufbewahren des Chlorkalks in luftdicht schließenden Fässern ein starker Druck entstehen kann, der zu den sogenannten Chlorkalkexplosionen führt. Schnell findet die Sauerstoffabgabe im direkten Sonnenlicht statt, der Chlorkalk ist daher in nicht dicht verschlossenen Gefäßen, kühl und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Auf der leichten Abgabe von Chlor beruht die Verwendung des Chlorkalks als Bleich-, Oxydations- und Desinfektionsmittel, ferner dient er in der Technik zur Chlorentwicklung und zur Darstellung chlorhaltiger Verbindungen, wie Chloroform. Über seine Verwendung zur Entwicklung von Sauerstoff s. S. 45. Die wässrige Lösung des Chlorkalks wirkt auf rotes Lakmuspapier zuerst bläuend, dann aber bleichend, doch verliert die Lösung bald an Wirksamkeit. Die Menge des durch Säuren entwickelten Chlors bestimmt den technischen Wert des Chlorkalks. Der Mindestgehalt an „wirksamem Chlor“, den die verschiedenen Arzneibücher vorschreiben, ist verschieden, in Deutschland, Österreich und der Schweiz beträgt er 25%, d. h. 100 g Chlorkalk sollen beim Übergießen mit Salzsäure wenigstens 25 g Chlor entwickeln.

Zur Gehaltsbestimmung des Chlorkalks reibt man 5 g einer Durchschnittsprobe mit Wasser an, spült in einen 500 ccm-Meßkolben, füllt zur Marke auf und schüttelt gut durch. Hiervon werden 50 ccm abpipettiert und mit 1 g Kaliumjodid und 5 ccm Salzsäure versetzt. Das hierdurch in Freiheit gesetzte Chlor scheidet aus dem Kaliumjodid eine äquivalente Menge Jod aus, die durch $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung bestimmt wird. Es sollen zur Bindung des Jods wenigstens 35,3 ccm Thiosulfatlösung erforderlich sein, was einem Minimalgehalt von 25% wirksamem Chlor entspricht.

Calciumsulfid, $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, schwefligsaures Calcium, wird durch Auflösen von Calciumcarbonat in wässriger schwefliger Säure und Eindunsten der Lösung erhalten. Eine Lösung des Calciumsulfids, die viel freie schweflige Säure enthält, findet unter dem Namen Calciumbisulfidlösung, Calcium bisulfurosum, an Stelle der schwefligen Säure als Desinfiziens z. B. in der Gärungsindustrie und zum Desinfizieren von Ställen usw., sowie zur Herstellung von Zellulose aus Holz Verwendung. Die Lösung wird durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Kalkmilch bis zur Klärung dargestellt. Ein festes Calciumbisulfid ist nicht bekannt.

Calciumsulfat, CaSO_4 , schwefelsaures Calcium, kommt in der Natur in großen Mengen vor, und zwar in zwei Formen, entweder mit zwei Molekeln Kristallwasser, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, als Gips, oder wasserfrei als Anhydrit. Der reinste, weiße, körnig-kristallinische Gips, der in kompakten Stücken ein marmorähnliches Aussehen hat, heißt Alabaster und wird zu Bildhauerarbeiten benutzt, eine in großen, durchsichtigen Kristallen vorkommende und in dünne Blättchen spaltbare Art des Gipses ist das Marienglas oder Fraueneis. Das Calciumsulfat ist in Wasser schwer löslich, es wird daher aus nicht zu verdünnten Lösungen der Calciumsalze durch Schwefelsäure oder Sulfate gefällt:



Außer dem natürlich vorkommenden Dihydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dem Gips, der ein weiches, leicht zerreibliches Mineral darstellt, existiert noch eine andere wasserhaltige Modifikation des Calciumsulfats von der Zusammensetzung $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die aus dem Gips durch Erhitzen auf etwa 130° entsteht. Dieser gebrannte Gips, Calcium sulfuricum ustum, ist der gewöhnliche Stuckgips des Handels. Er besitzt die Fähigkeit, beim Vermischen mit Wasser unter Wärmeentwicklung innerhalb weniger Minuten zu erhärten, wobei sich ein Gewirr kleiner Kriställchen bildet, die fest ineinander haften. Er dient zur Herstellung von Abdrücken, zur Nachbildung plastischer Gegenstände, als Ersatz des Luftmörtels usw. Durch Imprägnieren der Abgüsse mit Paraffin werden sie durchscheinend. Die Brauchbarkeit des gebrannten Gipses, der in der Chirurgie zu Gipsverbänden benutzt wird, erkennt man daran, daß er, mit dem halben

Gewicht Wasser angerührt, innerhalb fünf Minuten erhärtet. Wird der Gips beim Brennen höher als auf 150° erhitzt, so verliert er die Fähigkeit, mit Wasser schnell zu erhärten, der Erhärtungsprozeß dauert dann mehrere Tage, das entstehende Produkt ist aber viel härter als das aus dem Stuckgips gebildete und hat hydraulische Eigenschaften, d. h. es ist gegen Wettereinflüsse beständig. Dieser Gips führt den Namen Estrichgips. Beim Erhitzen auf Rotglut verliert der Gips sein gesamtes Kristallwasser, das wasserfreie Calciumsulfat, das sich hierbei bildet, ist identisch mit dem natürlich vorkommenden Anhydrit. Dieser totgebrannte Gips erhärtet nicht mehr mit Wasser.

Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich der Gips in 400 T. Wasser, die Löslichkeit steigt bis 40° und nimmt dann wieder ab. Alkohol fällt das Calciumsulfat aus der Lösung aus, hingegen wird die Löslichkeit durch manche Salze, wie Ammoniumchlorid und Natriumthiosulfat, beträchtlich erhöht. Wird Calciumsulfat mit einer Lösung von Natriumkarbonat digeriert, so geht es vollständig in Calciumkarbonat über, was dadurch hervorgerufen wird, daß das Calciumkarbonat die geringere Löslichkeit besitzt:



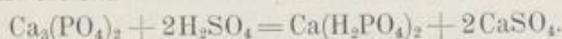
Die Lösung des Calciumsulfats führt den Namen Gipswasser. Sie dient in der Analyse zum Nachweis des Bariums und Strontiums, deren Sulfate viel weniger löslich sind. Außer im Baugewerbe und zur Nachbildung von Bildwerken findet der Gips auch als weiße Farbe und als Zusatz bei der Papierfabrikation, sowie als Düngemittel Verwendung.

Calciumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, salpetersaures Calcium, bildet sich in der Natur an Orten, wo bei Gegenwart von Kalk Salpetersäure entsteht, z. B. in der Ackererde, ferner an den Wänden von Ställen und andern Räumen, in denen Fäulnisvorgänge stattfinden (Mauersalpeter). Das Salz ist sehr hygroskopisch und zerfließlich, es kristallisiert mit 4 Molekeln Kristallwasser. Das Calciumnitrat wird heute in großen Mengen durch Neutralisation der aus dem Luftstickstoff gewonnenen Salpetersäure durch Calciumkarbonat gewonnen und unter dem Namen Kalksalpeter als Düngemittel verwandt (S. 179).

Calciumphosphate. Von der dreibasischen Phosphorsäure, H_3PO_4 , leiten sich die drei Calciumsalze ab: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, primäres Calciumphosphat, CaHPO_4 , sekundäres Calciumphosphat, und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, tertiäres Calciumphosphat. Von diesen Salzen ist das primäre in Wasser löslich, die beiden andern lösen sich nur in Säuren.

Das tertiäre Calciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ist in der Natur sehr verbreitet. Es führt als Mineral den Namen Phosphorit und bildet in Verbindung mit Calciumchlorid den Apatit, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$. Im tierischen Organismus spielt es eine wichtige Rolle in den Knochen und Zähnen, ferner kommt es in der Asche der Milch, in den Exkrementen der Vögel und daher auch im Guano vor. Auch die Asche der Pflanzen enthält Calciumphosphat, es ist, wenn auch meistens in geringer Menge, fast überall im Erdboden enthalten, wird von den Pflanzen aufgenommen und in der pflanzlichen Nahrung den Tieren zugeführt. Technisch wird es als Nebenprodukt bei der Entphosphorung des Eisens nach dem Thomasverfahren in großen Mengen gewonnen (s. dort). Die große praktische Bedeutung des Calcium-

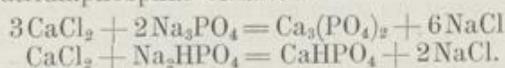
phosphats beruht auf seiner Verwendung als Düngemittel. Die Pflanze braucht zu ihrem Gedeihen Phosphorsäure, dadurch werden dem Boden die Phosphate mehr und mehr entzogen, er verarmt schließlich daran, und sie müssen ihm durch die Düngung wieder zugeführt werden. Da die Pflanzen nur lösliche Stoffe assimilieren können, so wird das tertiäre Calciumphosphat erst in das lösliche saure Salz, in das primäre Calciumphosphat, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, übergeführt, indem man es durch Schwefelsäure aufschließt:



Das so gewonnene primäre Phosphat führt im Handel den Namen Superphosphat, sein Wert richtet sich nach dem Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure.

Um diese zu bestimmen, bringt man 20 g des Superphosphats in einen Literkolben, füllt bis zur Marke auf, läßt 2 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen, filtriert durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß, pipettiert vom Filtrat 50 ccm ab und ermittelt den Gehalt an Phosphorsäure auf gewichts- oder maßanalytischem Wege. Die Superphosphate enthalten auch stets mehr oder weniger des sekundären Calciumphosphats, CaHPO_4 , das im Gegensatz zum tertiären Salz in verdünnter Zitronensäurelösung löslich ist und von den Pflanzen fast ebenso leicht assimiliert wird, wie das wasserlösliche primäre Phosphat, man bestimmt daher häufig auch die citratlösliche Phosphorsäure.¹

Die beiden in Wasser unlöslichen Calciumphosphate kann man auch durch Fällung aus einem löslichen Calciumsalz und dem entsprechenden Natriumphosphat erhalten:



Das Calcium phosphoricum, das zu medizinischem Gebrauch dient, ist das durch Fällung erhaltene zweibasische Salz, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das ein rein weißes, leichtes, kristallinisches Pulver darstellt. Es dient zur Bildung und Erneuerung der Knochensubstanz und wird daher bei Rhachitis angewandt, ist aber auch für die Ernährung und Neubildung der Körperzellen von Wichtigkeit. Auch bei skrofulösen Leiden, Geschwüren usw. hat es sich als wirksam erwiesen, da im Körperinnern absterbende Gewebe Kalksalze auf sich niederschlagen, verkalken und sich dadurch vom gesunden Gewebe abschließen.

Darstellung. 20 T. Calciumkarbonat werden in 50 T. 25prozentiger Salzsäure und 50 T. Wasser unter Erwärmen gelöst. Geht man hierbei von reinem Calciumkarbonat aus, so ist eine weitere Reinigung nicht erforderlich, man versetzt dann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, filtriert nach einigen Stunden, säuert mit Phosphorsäure schwach an und gibt eine Lösung von 61 T. des zweibasischen Natriumphosphats, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, in 300 ccm warmem Wasser hinzu. Die Mischung wird solange umgerührt, bis der Niederschlag kristallinisch geworden ist, dann wird er abfiltriert, gründlich ausgewaschen (bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr zeigt), abgepreßt und bei gelinder Wärme getrocknet. Dient als Ausgangsmaterial das natürlich vorkommende Calciumkarbonat, so muß das darin in der Regel enthaltene Eisen entfernt werden. Das geschieht, indem man die Lösung des Karbonats in Salzsäure zur Oxydation des Eisens mit Chlorwasser vermischt, das Chlor verdampft, zur Ausfällung des Eisens 1 T. gelöschten Kalk hinzufügt, filtriert, mit Phosphorsäure ansäuert und mit Natriumphosphat fällt.

Prüfung. Das Calciumphosphat sei frei von Karbonat, Sulfat, Chlorid, Eisen und Arsen. Glüht man 1 g Calciumphosphat im Porzellantiegel, so muß es 0,25 bis 0,26 g an Gewicht verlieren. Hierbei geht es in Calciumpyrophosphat über:

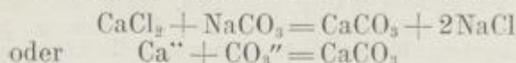


¹ Über die praktische Ausführung der Phosphorsäurebestimmung in Superphosphaten s. MEDICUS, Kurze Anleitung zur technisch-chemischen Analyse.

Calciumhypophosphit oder unterphosphorigsaures Calcium, Calcium hypophosphorosum, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, das, namentlich in England und Amerika, bei Phtysis, Skrofulose und Rhachitis angewandt wird, aber in größeren Gaben leicht giftig wirkt, wird durch Kochen von Kalkmilch mit Phosphor dargestellt, wobei Phosphorwasserstoff entweicht: $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 8\text{P} + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + 2\text{PH}_3$ (S. 201). Beim Eindunsten kristallisiert das Salz in farblosen, säulenförmigen Kristallen aus, die sich mit neutraler Reaktion in 6 T. kaltem Wasser lösen. Beim Erhitzen im Reagenrohr entwickelt es selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff unter Hinterlassung von Calciumphosphat (S. 201). Das Calciumhypophosphit ist ein kräftiges Reduktionsmittel, die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung entfärbt daher Kaliumpermanganat und gibt mit Ammoniummolybdänat eine blaue Färbung. Silbernitrat fällt einen weißen Niederschlag, der sich infolge Reduktion bald schwärzt. Die wässrige Lösung des Salzes darf durch Bleiazetat nicht getrübt werden (Phosphate).

Calciumkarbonat, CaCO_3 . Der kohlensaure Kalk ist das in der Natur am häufigsten vorkommende Calciumsalz. In schön ausgebildeten Kristallen bildet es den Kalkspat und Aragonit, kristallinisch, in kleinen, verwachsenen Kriställchen, den Marmor, Kalkstein, Tropfstein. Ferner bildet es den hauptsächlichsten Bestandteil der Gerüstsubstanz vieler organischer Wesen, so der Korallen, Muscheln, Austernschalen, Schneckengehäuse, Eierschalen, aus den Schalen mikroskopischer Tierchen ist die Kreide entstanden. Aus sehr großen, farblosen Kalkspatkristallen besteht der isländische Doppelspat, der die doppelte Brechung des Lichts sehr deutlich zeigt und Verwendung bei der Herstellung optischer Instrumente, z. B. der Polarisationsapparate, findet. Der Kalkspat kristallisiert im hexagonalen, der Aragonit im rhombischen System, dies ist einer der am längsten bekannten Fälle von Polymorphie, d. h. der Eigenschaft einer Verbindung, in verschiedenen Kristallformen aufzutreten (S. 149). Marmor und Kalkstein bestehen aus undeutlich verwachsenen Kalkspatkristallen, ganz reiner Marmor, wie er in Carrara vorkommt, ist schneeweiß, der bunte ist hauptsächlich durch Eisenoxyde gefärbt. Die Bildung des Marmors erklärt man heute durch die Annahme, daß er einst unter sehr starkem Druck geschmolzen war und dann kristallinisch erstarrte. Der Kalkstein, der ganze Gebirge bildet, ist meistens grau und stets durch Ton, Eisenoxyd und andere Substanzen verunreinigt. Ein sehr tonreicher Kalkstein führt den Namen Mergel. Auch in Verbindung mit Magnesiumkarbonat, als Dolomit, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, kommt das Calciumkarbonat in großen Massen vor. Die Tropfsteinbildung beruht darauf, daß stark kalkhaltiges Wasser von der Decke einer Höhle herabtropft, wobei unter Verdunstung des Wassers das Calciumkarbonat an der Decke oder auf dem Fußboden in zapfenförmigen Gestalten zurückbleibt.

In amorphem Zustande entsteht das Calciumkarbonat durch Fällung eines löslichen Calciumsalzes durch ein lösliches Karbonat:



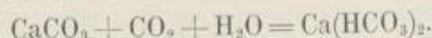
oder durch Einleiten von Kohlendioxyd in Kalkwasser:



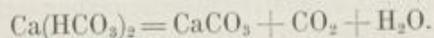
Diese amorphe Form geht aber bald in die kristallinische über, und zwar entsteht bei höherer Temperatur zunächst die Form des Aragonits, die sich dann sehr langsam in Kalkspat umwandelt, fällt man aber in der Kälte, so bildet sich aus dem amorphen Calciumkarbonat direkt Kalkspat. Von den drei Formen: Amorphes Calciumkarbonat —

Aragonit — Kalkspat ist also der Kalkspat die beständigste, die amorphe Modifikation die unbeständigste.

Das Calciumkarbonat ist in Wasser praktisch unlöslich, es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur etwa im Verhältnis 1:100000. Durch die Gegenwart freier Kohlensäure wird die Löslichkeit erheblich erhöht, da sich dann das leichter lösliche Bikarbonat bildet:



Beim Einleiten von Kohlendioxyd in Kalkwasser fällt daher zunächst ein Niederschlag, der sich bei fortgesetztem Einleiten wieder löst. Da das Calciumkarbonat im Erdboden sehr verbreitet ist, und die meisten natürlichen Wässer etwas freie Kohlensäure enthalten, so ist das Calciumbikarbonat ein Bestandteil vieler Quell- und Flußwässer. Es bedingt die vorübergehende Härte des Wassers (S. 67), da es beim Kochen in Monokarbonat, Kohlendioxyd und Wasser zerfällt:



Es handelt sich also bei der Bildung des Bikarbonats um einen sehr leicht umkehrbaren Vorgang. In festem Zustande ist das Calciumbikarbonat nicht bekannt. Feste Krusten von Calciumkarbonat und -sulfat bilden sich häufig in Dampfkesseln als Kesselstein.

Das gefällte Calciumkarbonat, Calcium carbonicum praecipitatum, dient in der Medizin als säureabstumpfendes, sowie als knochenbildendes Mittel und zur Bereitung von Zahnpulver. Es ist ein mikrokristallinisches Pulver.

Darstellung. Man löst weißen Marmor in reiner Salzsäure und fällt mit Natriumkarbonatlösung. Da der Niederschlag in der Hitze schneller kristallisiert und sich besser auswaschen läßt, so fällt man die zum Sieden erhitzte Lösung. Der Niederschlag wird ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr zeigt.

Prüfung. Man prüft auf Soda (die dem Wasser alkalische Reaktion erteilen würde), auf Sulfate, Chloride, Eisen, Tonerde, Magnesium und Barium.

Die gepulverten Austernschalen, *Conchae praeparatae*, bestehen zu 90% aus Calciumkarbonat, der Rest im Wesentlichen aus Magnesium, Kieselsäure und Phosphorsäure. Sie stellen ein aus scharfkantigen, sehr harten Partikelchen bestehendes Pulver dar. Ähnliche Zusammensetzung besitzen die Krebssteine, *Lapides Cancrorum*, die sich zur Zeit der Häutung an den Magenwänden des Flußkrebsses entwickeln, und die als *Os Sepiae* bekannte, unter der äußeren Haut des Tintenfisches (*Sepia officinalis*) befindliche Knochenschuppe.

Calciumsilikate kommen sehr häufig vor, aber meistens als Doppelsilikate mit Kalium- und Aluminiumsilikat, ein reines Calciumsilikat ist der Wollastonit. Calciumsilikate bilden einen wesentlichen Bestandteil des Glases.

Glas. Das gewöhnliche Glas besteht aus Calciumsilikat und Natriumsilikat. Es wird dadurch gewonnen, daß ein Gemisch von Sand (Siliciumdioxyd) mit Kalk und entwässertem Soda in Häfen aus feuerfestem Ton geschmolzen wird. Hierbei wird die Kohlensäure durch die Kieselsäure ausgetrieben und es entstehen Silikate des Calciums und Natriums. An Stelle des Natriumkarbonats wird auch Natriumsulfat und Kohle angewandt, durch die Kohle wird das Natriumsulfat zu Sulfid reduziert, das sich mit der Kieselsäure zu Natriumsilikat umsetzt. Das auf diese Weise gewonnene Natrium-Calciumsilikat stellt das gewöhnliche Fenster- oder Flaschenglas dar. Das Glas ist amorph, worauf seine klare Durchsichtigkeit beruht, es besitzt daher auch keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern er-

weicht allmählich beim Erhitzen. Der Beginn der Kristallisation, die sogenannte „Entglasung“ tritt ein, wenn das Glas längere Zeit nahe bis auf seine Erweichungstemperatur erhitzt wird, wobei es brüchig und undurchsichtig wird. Die grüne Farbe des rohen Flaschenglases rührt von einem Gehalt an Eisenoxydulverbindungen, durch einen Zusatz von Braunstein zu der geschmolzenen Masse kann die grüne Farbe beseitigt werden, da Braunstein das Glas rötlich färbt, so daß Kompensation eintritt. Das Calciumkarbonat kommt in verschiedenen Reinheitsgraden, als Kalkstein, Kalkspat oder Marmor, das Siliciumdioxid als gewöhnlicher Quarzsand, Quarz oder Feuerstein zur Anwendung. Wird die Soda durch Pottasche ersetzt, so entsteht das böhmische oder Kaliglas, das sich durch größere Härte und schwerere Schmelzbarkeit vor dem Natronglase auszeichnet und daher zu chemischen Apparaten benutzt wird, die eine höhere Temperatur vertragen müssen. Ersetzt man das Calciumkarbonat durch Bleioxyd, so entsteht das Flintglas, das leicht schmelzbar ist, sich gut schleifen läßt und ein sehr starkes Lichtbrechungsvermögen besitzt. Es wird daher zur Herstellung von Linsen für optische Instrumente, unter dem Namen Kristallglas zur Bereitung feinerer Glaswaren und als Straß zur Edelsteinimitation und als Email verwandt. Die Kieselsäure des Glases läßt sich zum Teil durch Borsäure ersetzen. Durch solche Abänderungen ändern sich die Eigenschaften des Glases, so daß Glasarten entstehen, die für bestimmte Verwendungsarten besonders geeignet sind. Gegen chemische Einflüsse sind die kieselsäurereichsten Glassorten am widerstandsfähigsten, alkalireiche Gläser werden von Säuren und sogar schon vom Wasser angegriffen, dem sie alkalische Reaktion erteilen. Am stärksten greifen alkalische Flüssigkeiten das Glas an, indem sie ihm Kieselsäure entziehen. Man kann Glasgefäße dadurch gegen Wasser widerstandsfähiger machen, daß man sie einige Zeit der Wirkung des Wasserdampfs aussetzt, oder sie mehrere Wochen mit Wasser gefüllt stehen läßt, wodurch der äußersten Schicht das lösliche Alkali entzogen wird, woraus folgt, daß neue Gefäße am meisten angegriffen werden. Auch durch längeres Auskochen mit Salzsäure verlieren sie die Eigenschaft, Alkali abzugeben. In Flußsäure löst sich das Glas auf. Das Springen der Gläser beim Erwärmen beruht auf den Spannungen, die infolge ungleicher Ausdehnung der einzelnen Teile entstehen, beim Quarzglas wird diese Erscheinung infolge seines geringen Ausdehnungskoeffizienten vermieden (S. 254).

Die alkalische Reaktion, die das Glas wässrigen Flüssigkeiten, namentlich beim Erwärmen, erteilt, ist bei der Benutzung von Ampullen zur Herstellung sterilisierter Lösungen wohl zu beachten, da z. B. Alkaloidsalze durch das in Lösung gehende Alkali unter Abscheidung des Alkaloids zersetzt werden können. Am widerstandsfähigsten gegen Wasser sind die aus Jenaer Normalglas angefertigten Gefäße, die außer Calcium- und Natriumsilikat etwas Aluminiumsilikat, Zinkoxyd und Borsäure enthalten. Zur Prüfung der Sterilisationsgläser auf ihre Brauchbarkeit füllt man sie mit einer einprozentigen Sublimatlösung, schmilzt sie zu und erwärmt sie eine Stunde im kochenden Wasserbade. Gibt das Glas Alkali ab, so entsteht eine gelbrote Trübung von Quecksilberoxyd.¹

¹ Näheres über die Prüfung von Ampullen s. Apotheker-Zeitung 1908, 458.

Die Färbungen der Gläser erzielt man durch Metalloxyde, die sich in den Glasflüssen auflösen. Eisenoxyd färbt gelb, Kobaltoxyd blau, Chromoxyd und Kupferoxyd grün, Kupferoxydul rot, Manganoxyd violett. Zur Erzeugung von Milchglas wird der Glasmasse Calciumphosphat oder Zinndioxyd zugesetzt, die sich nicht darin lösen.

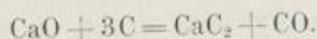
Die mittlere Zusammensetzung der bekanntesten Glassorten ist die folgende:

	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	PbO
Fensterglas	72	13		13	1—2	
Kaliglas (Böhmisches Glas)	74		18	8		
Flintglas	44		12		1	43.

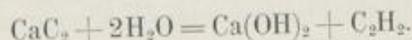
Über den Einfluß der Erwärmung auf das Glas s. unter Thermometer S. 10.

Feste Lösungen. Das Glas besitzt keine konstante chemische Zusammensetzung, es ist daher als homogenes Gemisch mehrerer Verbindungen aufzufassen und stellt das bekannteste Beispiel der festen Lösungen dar. Wenn man unter einer Lösung ein gleichförmiges Gemisch versteht, dessen Zusammensetzung sich innerhalb bestimmter Grenzen beliebig ändern kann, so ist der Begriff der Lösung unabhängig vom Aggregatzustande. Wie die Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit eine in allen Teilen gleich zusammengesetzte Masse darstellt, die aber nicht nach unabänderlichen Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt ist, so versteht man nach VAN'T HOFF unter einer festen Lösung die gegenseitige Durchdringung zweier oder mehrerer fester Substanzen zu einer in allen Teilen gleichmäßigen, homogenen Masse. Außer dem Glase sind Beispiele fester Lösungen die Metalllegierungen, ferner die Mischkristalle, die sich beim gemeinschaftlichen Kristallisieren isomorpher Stoffe bilden, z. B. von Natriumphosphat und Natriumarseniat oder von Magnesiumsulfat und Zinksulfat (S. 149).

Calciumkarbid, CaC₂. Einen großen praktischen Wert besitzt die Verbindung des Calciums mit Kohlenstoff, das Calciumkarbid, das durch Erhitzen von gebranntem Kalk mit Kohle im elektrischen Ofen gewonnen wird:



Das im Handel befindliche Calciumkarbid besteht aus grauen, harten Stücken vom spezifischen Gewicht 2,3. Seine Bedeutung beruht darauf, daß es durch Wasser unter Entwicklung des Azetylgases zersetzt wird:



Das Azetylen ist ein farbloses, mit stark leuchtender Flamme brennendes Gas, das in der Beleuchtungstechnik Verwendung findet. Ein Gemisch von Azetylen mit Luft explodiert beim Entzünden mit großer Heftigkeit. Seine nähere Beschreibung gehört der organischen Chemie an.

Durch Überleiten von Stickstoff über glühendes Calciumkarbid wird heute eine Verbindung der Zusammensetzung CaCN₂ hergestellt, die den Namen Kalkstickstoff oder Stickstoffkalk führt, und durch die der Luftstickstoff für Düngezwecke nutzbar gemacht werden soll:



Der Stickstoff der Verbindung geht im Erdboden allmählich in Ammoniak und Nitrate über. Chemisch ist der Stickstoffkalk als Calcium-

cyanamid zu bezeichnen und seine Konstitution durch die Formel $\text{CaN} - \text{CN}$ auszudrücken. Er dient auch zur Darstellung des Kaliumcyanids.

Analytisches. Calciumverbindungen färben die Flamme gelbrot, im Spektrum sind eine orangerote und eine grüne Linie besonders deutlich. Für die Flammenreaktionen sind bei allen Metallen die Chloride als die flüchtigsten Salze die geeignetsten, andere Salze beupft man mit einem Tropfen Salzsäure.

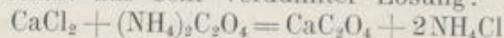
Reaktionen der Calciumjonen. Natronlauge fällt aus der konzentrierten Lösung eines Calciumsalzes Calciumhydroxyd.

Ammoniumkarbonat und Natriumkarbonat fallen auch aus verdünnten Lösungen Calciumkarbonat. Da bei der Fällung mit Ammoniumkarbonat aus salzsaurer Lösung Ammoniumchlorid entsteht, so ist zu beachten, daß heiße Ammoniumchloridlösung beträchtliche Mengen Calciumkarbonat zu lösen vermag.

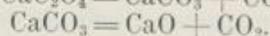
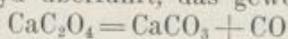
Natriumphosphat fällt in Säuren lösliches Calciumphosphat.

Calciumsulfat ist in Wasser im Verhältnis 1:400 löslich, es wird demnach nur aus konzentrierteren Lösungen gefällt.

Charakteristisch für Calcium ist die Fällung des in starken Säuren löslichen, aber in Essigsäure unlöslichen Calciumoxalats durch Ammoniumoxalat selbst aus sehr verdünnter Lösung:



Diese Reaktion dient auch zur quantitativen Bestimmung des Calciums, indem man das Calciumoxalat durch Glühen erst in Karbonat und dann in Oxyd überführt, das gewogen wird:



Strontium, Sr.

Atomgewicht 87,62.

Die Verbindungen des Strontiums kommen in der Natur viel seltener vor als die des Calciums, denen sie sehr ähnlich sind. Am häufigsten ist das Sulfat oder Cölestin, SrSO_4 , und das Karbonat oder Strontianit, SrCO_3 . Das metallische Strontium kann durch Elektrolyse des geschmolzenen Strontiumchlorids gewonnen werden. In seinen Verbindungen tritt das Strontium stets zweiwertig auf, seine flüchtigen Verbindungen färben die Flamme intensiv karminrot und finden daher in der Feuerwerkerei Verwendung.

Strontiumchlorid, SrCl_2 , wird durch Auflösen des Karbonats in Salzsäure erhalten. Es kristallisiert aus der Lösung unterhalb 60° mit 6, oberhalb 60° mit 2 Molekeln Kristallwasser. Das käufliche Salz, das an der Luft zerfließliche Kristalle bildet, besitzt die Zusammensetzung $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Strontiumoxyd, SrO , kann durch Glühen des Karbonats und des Nitrats gewonnen werden. Es ist eine weiße, amorphe Masse, die sich mit Wasser unter lebhafter Wärmeentwicklung zu Strontiumhydroxyd, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, verbindet. Das Hydroxyd ist in Wasser wenig löslich, doch leichter als Calciumhydroxyd. Beträchtlich leichter löst