

Die Erdalkalimetalle.

522. Die Gruppe besteht aus einer sehr homogenen Familie von drei zweiwertigen stark metallischen Elementen, die Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zerlegen. Ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff ist so groß, daß man sie nicht durch Reduktion der Oxyde mit Kohle herstellen kann. Möglich ist die Reduktion bei der Temperatur des elektrischen Ofens, aber bei dieser Temperatur verbindet sich überschüssiger Kohlenstoff mit dem Metall zu einem Karbid der Formel MC_2 . Die Oxyde dieser Metalle zersetzen das Wasser unter Bildung von wenig löslichen Hydroxyden. Die Sulfate der Erdalkalien sind in Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich. Calcium und Strontium sind einander ähnlicher als Baryum und Strontium; Baryum ist übrigens viel metallischer als seine Stammverwandten.

Calcium Ca.

Atomgewicht 39,76.

523. Das Calcium ist eines der weitest verbreiteten Metalle, man findet es vor allem als Karbonat, Sulfat und Phosphat. Man kann es durch Schmelzen von trockenem Jodcalcium mit überschüssigem Natrium darstellen. Dabei entsteht Jodnatrium, das gebildete Calcium löst sich in Natrium auf, von dem es sich bei dem Erkalten in kristallinischem Zustande abscheidet. Man behandelt die Masse mit absolutem Alkohol, der das Jodnatrium auflöst und das Natrium in alkohollösliches Natriumalkoholat umwandelt; Calcium bleibt als Rückstand.

Heutzutage gewinnt man das Calcium industriell, indem man geschmolzenes Chlorcalcium oder ein Gemisch von Calciumchlorid (100 Teile) und -fluorid (16 Teile) elektrolysiert. Man arbeitet in einem Kohlentiegel, der als Anode dient; die Kathode besteht aus einem eisernen Stab. Man braucht einen Strom von 30 Ampère bei einer elektromotorischen Kraft von 30 Volts.

Das Calcium ist ein silberweißes Metall vom spezifischen Gewicht 1,52, das bei 770° schmilzt. Seine Härte ist größer als die des Bleis. In der Kälte verändert es sich nicht an trockener Luft, in der Wärme verbindet es sich unter Lichtentwicklung mit den meisten Metalloiden. Man stellt alle seine Salze durch Einwirkung der entsprechenden Säuren auf das Karbonat dar.

Calciumhydrür. Geschmolzenes Calcium vereinigt sich energisch mit dem Wasserstoff zu einem Hydrür CaH_2 , das durch Wasser zu Wasserstoff und Calciumhydroxyd zersetzt wird. Das Hydrür wird fabrikmäßig hergestellt und dient zur Darstellung von Wasserstoff; es wird unter der Bezeichnung Hydrolith verkauft.

Fluorcalcium CaF_2 . Man findet Fluorcalcium (Fluorit) reichlich als Mineral. Es kristallisiert in großen Würfeln oder Oktaedern, die oft blau oder gelb gefärbt sind. Seinen Namen verdankt es der Fluoreszenzerscheinung, die es oft beim Erwärmen aufweist. Künstlich stellt man Fluorcalcium als kristallinen Niederschlag dar, indem man das F' -Ion auf das Ca'' -Ion einwirken läßt. In Wasser ist es sehr wenig löslich (0,016 g im Liter), in starken Säuren löst es sich auf. Bei 1330° schmilzt es; Wasserdampf verwandelt es bei Rotglut in Kalk und Fluorwasserstoff.

Chlorcalcium CaCl_2 . Zersetzt man Calciumcarbonat mit Salzsäure, so erhält man eine Lösung, die bis zum Auftreten einer Haut an der Oberfläche eingedampft, bei dem Erkalten zu einer kristallinen Masse $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ erstarrt. Der Körper ist zerfließlich und schmilzt bei $29,8^\circ$. Zu gleicher Zeit spaltet er Wasser ab, und es entsteht ein noch löslicheres Hydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, das bei $45,3^\circ$ wiederum 2 Moleküle Wasser verliert und zu $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wird. Dieses verliert ein Molekül Wasser bei 175° ; das Hydrat $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kann sich jedoch nur im geschlossenen Gefäß erhalten, da seine Dissoziationsspannung bei der Entstehungstemperatur von 175° 840 mm beträgt. Die gesättigte Lösung von Chlorcalcium siedet bei 169° . Die Löslichkeitskurve des Chlorcalcium weist also mehrere Übergangspunkte auf (vgl. 464).

Es gibt noch ein zweites Hydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, das mit dem ersten isomer ist und eine unbeständige Modifikation darstellt. Daher ist es löslicher; durch Reiben verwandelt es sich in stabiles Tetrahydrat.

Man setzt oft Chlorcalcium dem Wasser hinzu, wenn es nötig ist, dieses höher als auf 100° zu erwärmen, ohne genötigt zu sein, unter Druck zu arbeiten (Heizkörper).

Auf 170° unter Atmosphärendruck erhitzt verliert das Hydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sein Kristallwasser und verwandelt sich in eine poröse, sehr zerfließliche Masse, die man kornen kann, und die zum Trocknen von Gasen dient. Chlorcalcium schmilzt bei 723° zu einer weißen, kristallinen Masse, die dazu dient, Flüssigkeiten Wasser zu entziehen. In Alkohol ist es löslich.

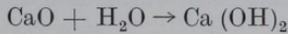
524. Calciumoxyd, Ätzkalk CaO . Man erhält Ätzkalk durch Zersetzung von Kalkstein oder Calciumcarbonat durch die Wärme. In hohe gemauerte Öfen bringt man abwechselnd Schichten von Brennstoffen (Koks, Kohlen) und Kalkstein. Anzünden und Abziehen geschieht von unten. Unter der Einwirkung der Wärme zerfällt kohlen-saurer Kalk in Ätzkalk und Kohlensäureanhydrid. Dieses wird von dem im Ofen herrschenden Luftstrom fortgeführt und erreicht nicht die Grenzspannung der Dissoziation. Infolgedessen kommt es zu einer vollständigen Umsetzung zu Ätzkalk.

Reiner Kalk ist ein weißer, amorpher Körper vom spezifischen Gewicht 3,3, in den höchsten Temperaturen der gewöhnlichen Öfen unschmelzbar. Jedoch schmilzt er im elektrischen Ofen und kann sogar verflüchtigt werden. Mit Wasser befeuchtet verwandelt er sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und bedeutender Zunahme des Volumens in Calciumhydroxyd, gelöschten Kalk.

Das Calciumhydroxyd ist weiß, pulverig, wenig löslich in Wasser (1:800). Seine wässrige Lösung stellt das Kalkwasser dar. Als Kalkmilch bezeichnet man einen Brei von gelöschtem Kalk und Wasser.

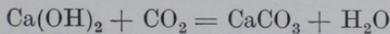
Calciumhydroxyd dissoziiert sich in der Wärme; die Dissoziationsspannung erreicht bei 450° eine Atmosphäre.

Calciumhydroxyd ist eine starke Base, die billigste von allen. Es dient zur Herstellung von Ätznatron und -Kali, somit indirekt zur Gewinnung aller Metallhydroxyde. Die Umsetzung



ist somit die Hauptreaktion, die zur Bildung des Ions OH' zur Verfügung steht.

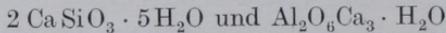
525. Mörtel. Gelöschter Kalk dient hauptsächlich zur Herstellung von Mörtel, der aus einer Mischung von gelöschtem Kalk, Sand und Wasser besteht. Das Erstarren des Mörtels beruht auf der Umwandlung des Calciumhydroxydes in Calciumkarbonat durch das Kohlen säureanhydrid der Atmosphäre. Zuerst verdunstet teilweise das Wasser, mit dem angerührt ist. Diese Verdunstung macht die Masse porös und gestattet dem Kohlen säureanhydrid den Zutritt und die Umwandlung des Kalkes in kristallinisches Calciumkarbonat. Die Zusammenlagerung der Kristalle veranlaßt die Bildung einer festen, widerstandsfähigen Masse. Da das durch das Anrühren gebildete Kalkwasser teilweise in den Poren der Konstruktionsmaterialien absorbiert ist, werden die Calciumkarbonatkristalle sich zugleich in der Mörtelpaste und in den oberflächlichen Schichten der zu verbindenden Steine bilden. Die Masse der Calciumkarbonatkristalle ist somit zum Teil in die Steine selbst eingebettet, daraus folgt ein außerordentliches Anhaften des Mörtels. Die Rolle des Sandes ist rein physikalisch; er verbindet sich nicht mit dem Mörtel und kann durch anders beschaffene körnige Körper ersetzt werden (Asche usw.). Der Zusatz des Sandes soll nur die Masse poröser machen und die den fremden Körpern adhärerende Oberfläche der Calciumkarbonatkristalle vermehren. Das Erhärten des Mörtels kann jahrelang dauern; es geht um so besser vor sich, je mehr Kohlen säureanhydrid in der Atmosphäre ist; es muß zu einer Wasserbildung (Schwitzen der Mauern) führen in Folge der chemischen Reaktion:



Reiner Kalk löscht sich lebhaft unter starker Volumzunahme, (er wächst stark). Der gebildete gelöschte Kalk fühlt sich fettig an, daher die Bezeichnung fetter Kalk, die man dem reinen Kalk gibt. Enthält der Kalkstein viel fremde Beimischungen, so liefert er einen mageren Kalk, der wenig oder gar nicht quillt und sich schwierig löscht; der so erhaltene gelöschte Kalk fühlt sich rauh an. Enthält der Kalkstein Ton

in genügender Menge (mehr als 8%), so erhält man durch Glühen einen Kalk, der mit Wasser eine Masse bildet, die die Fähigkeit besitzt, von selbst zu erhärten ohne Teilnahme des Kohlensäureanhydrids. Ein solcher Mörtel wird als hydraulischer bezeichnet. Die Erhärtung beansprucht umsoweniger Zeit, je größer der Gehalt an Ton ist. Übersteigt er 20%, so tritt die Erstarrung in einigen Minuten ein, das Produkt ist ein Zement. Der romanische Zement wird durch Brennen von tonhaltigen Kalksteinen erhalten.

Es genügt nicht, zur Bildung eines Zementes gelöschten Kalk mit Ton zu mischen. Der Ton muß mit dem Kalk bei hoher Temperatur gebrannt sein, um angegriffen werden zu können. Der Kalk zersetzt den Ton (vgl. Silikate) und verwandelt ihn in basisches Calciumsilikat $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und Calciumaluminat $\text{Al}_2\text{O}_6\text{Ca}_3$ (vgl. Aluminium). Die Erhärtung kommt dadurch zustande, daß diese Körper Wasser binden und sich in kristallinische Verbindungen umwandeln:

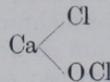


zugleich entsteht Calciumhydroxyd; die Zusammenlagerung der Kristalle sichert wieder das Adhären und die Starrheit der Masse.

Der Portlandzement entsteht, wenn man ein Gemisch von Kalkstein (ungefähr 75%) und Ton (25%) oder einem ähnlichen Silikat (zerschlagene Mauersteine) bei ungefähr 1400° brennt. Man formt zu Steinen und brennt bei einer Temperatur, die genügt, damit die Masse durch teilweises Schmelzen des Silikats zusammenbackt (Sinterung). Nach dem Brennen zerkleinert man in Kugelmühlen und siebt.

Gewisse leicht angreifbare Silikate besitzen die Eigenschaft, auf gelöschten Kalk in der Kälte einzuwirken und ihn so in Zement umzuwandeln. Das sind der Tuff (Andernach), die Puzzolane. Zur Herstellung von Zementen genügt ihre Mischung mit fettem Kalk.

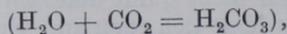
526. Chlorkalk. So nennt man den Körper, der durch Einwirkung von Chlor in der Kälte auf feuchten gelöschten Kalk entsteht. Trotz der zahlreichen Arbeiten, deren Gegenstand er gebildet hat, ist der Chlorkalk eines der Produkte der chemischen Großindustrie, deren Zusammensetzung bisher noch nicht genügend aufgeklärt ist. Er scheint in der Hauptsache nicht aus einem Gemisch von Chlorid und Hypochlorit, sondern aus einem gemischten Salz



zu bestehen, das mit einer gewissen Menge gelöschten Kalkes vereinigt ist.

Chlorkalk ist ein weißes Pulver, das einen schwachen Geruch nach Unterchlorigsäureanhydrid besitzt und sich nicht völlig in Wasser löst.

Es bleibt immer ein unlöslicher Rest von gelöschtem Kalk zurück. Behandelt man seine Lösung mit Salz- oder Kohlensäure



so entweicht das gesamte im Chlorkalk enthaltene Chlor:



Der Chlorkalk ist das wichtigste Bleichsalz.

527. Calciumsulfat CaSO_4 kommt als Anhydrit natürlich vor. Außerdem findet man es sehr häufig als Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, dessen durchscheinende Art den Alabaster bildet. Dasselbe Hydrat gewinnt man, wenn man ein Kalksalz mit einem löslichen Sulfat fällt. In Wasser ist es ein wenig löslich (1:400). Wasser, die viel davon enthalten, bezeichnet man als hart; sie dürfen bei der Ernährung und oft auch in der Industrie nicht verwendet werden. Die Kesselsteine entstehen oft durch Calciumsulfatablagerung.

Auf $107,3^\circ$ erhitzt, verwandelt sich der Gips durch Wasserabgabe in ein Hemihydrat $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das den gebrannten Gips bildet. Es ist ein weißes Pulver, das mit Wasser schnell die $1\frac{1}{2}$ Moleküle Kristallwasser wieder aufnimmt. Mischt man also gebrannten Gips mit Wasser, so bindet er das Kristallwasser; ist die Menge des zugerührten Wassers nicht zu groß, so verwandelt sich die ganze Masse in wenigen Minuten in ein Gemenge von Kristallen, der Gips erhärtet. Diese Erhärtung des Gipses ist von einer Vermehrung des Volumens begleitet, die den Gips ganz besonders geeignet zur Herstellung von Abgüssen macht. Das schnelle Erstarren des Gipses kommt daher, daß das Hydrat $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ löslicher ist als der Gips. Das angerührte Wasser zersetzt das Hemihydrat. So entsteht ein für das Hydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ übersättigte Lösung, dieses kristallisiert aus, da es den unterhalb von 107° stabilen Gleichgewichtszustand darstellt; also kann sich eine neue Menge von Hemihydrat auflösen und wiederum in Gips übergehen, und so fort bis zur völligen Umwandlung.

Ist der Gips über 130° erwärmt worden, so verliert er sein Wasser vollständig und büßt zugleich die Fähigkeit ein, schnell in Berührung mit Wasser zu erhärten: er ist tot gebrannt. Allmählich kann er wieder Wasser aufnehmen und gibt eine kristallinische Masse, die, da sie sich sehr langsam bildet, viel härter ist als die von gewöhnlichem Gips gelieferte. Der natürliche Anhydrit nimmt kein Wasser auf.

Stuck ist Gips mit einer Leim- oder Gelatinelösung verrührt; er kann eine schöne Politur annehmen.

528. Kohlensaurer Kalk kommt in zwei kristallinischen Formen vor, als Kalkspat oder Calcit und als Aragonit. Die erste ist die bei weitem wichtigere.

Der Kalkspat kristallisiert in Rhomboedern. Die durchsichtigen, wohlausgebildeten Kristalle liefert der isländische Doppelspat. Sie dienen zur Konstruktion der Polarimeter (Nicols). Der Marmor, die Quadersteine sind mehr oder weniger gut kristallisierende Kalksteine, die oft durch fremde Bestandteile gefärbt sind.

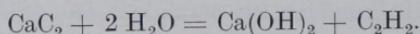
Der Aragonit ist seltener. Er kristallisiert in rhombischen Prismen und wird künstlich erhalten, wenn man die Lösung eines Kalksalzes heiß mit einem löslichen Karbonat ausfällt.

CaCO_3 kommt auch in mächtigen Ablagerungen organischen Ursprungs vor, die aus Skeletten oder Panzern von Tieren bestehen. Gewöhnlich trifft man darin keine kristallinische Form an, wenn sie junger Entstehung sind. In älteren Ablagerungen hat CaCO_3 oft kristallinische Form angenommen.

Calciumkarbonat beginnt gegen 500° , sich merkbar zu dissoziieren; bei 812° beträgt die Dissoziationsspannung eine Atmosphäre. Kalkstein ist im 56000fachen seines Wassergewichts löslich; Aragonit ist etwas löslicher. Dagegen löst sich kohlen-saurer Kalk besser in kohlen-säureanhydridhaltigem Wasser (vgl. 387).

529. Calciumkarbid CaC_2 . Industriell wird es dargestellt, indem man ein Gemisch von 100 Teilen Kalk mit 60 Teilen Kohlenstaub im elektrischen Ofen bis zum Schmelzen erhitzt. Das Verfahren erfordert einen beträchtlichen Aufwand an elektrischer Energie und ist industriell nur dort ausführbar, wo man sich diese Energie billig verschaffen kann (Wasserkraft).

Die Reaktion $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$ ist stark endothermisch (-105350 Kalorien), wodurch es sich erklärt, daß sie nur bei sehr hohen Temperaturen vor sich gehen kann. Außerdem ist sie reversibel. Befindet sich das Kohlenoxyd unter Atmosphärendruck, so besteht Gleichgewicht bei 1620° . Oberhalb dieser Temperatur bildet sich Calciumkarbid; bei einer etwas niedrigeren Temperatur gibt Calciumkarbid, in einer Kohlenoxydatmosphäre erhitzt, Kalk und Graphit. Diese letzte Umwandlung ist exothermisch und verursacht eine sehr ausgeprägte Glüherscheinung. CaC_2 ist in reinem Zustand eine kristallinische harte, farblose, durchsichtige Masse. Das industrielle Produkt ist meistens gefärbt und trübe. Mit Wasser und Säuren zersetzt es sich unter Bildung von Acetylen, das man so herstellt. Ein kg reinen Karbids liefert 300 l Acetylen.



Calciumphosphate. Die Calciumphosphate sind zum größten Teil schon bei der Phosphorsäure besprochen worden. Das neutrale Phosphat, aus dem der Phosphorit und der wesentliche Anteil des Skelettes der Wirbeltiere besteht, stellt man durch Fällung eines Kalksalzes mit phosphorsaurem Ammoniak in Gegenwart von Ammoniak dar.

Es gibt gemischte Kalksalze, die sich zugleich von der Phosphorsäure und der Chlorwasserstoff- oder Fluorwasserstoffsäure ableiten. Das sind die Apatite. Der Fluorapatit $\text{Fl} - \text{Ca} - \text{PO}_4 = \text{Ca}$ ist ein sehr wichtiges Mineral, das in Florida und Spanien ansehnliche Lager bildet und zur Herstellung der Superphosphate dient. Das zweibasisch phosphorsaure Calcium CaHPO_4 bildet zwei Hydrate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, die in Wasser sehr wenig löslich sind. Das einbasisch phosphorsaure Calcium $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist sehr löslich, aber nicht hygroskopisch, wenn es rein ist. Es bildet den wesentlichen Bestandteil der Superphosphate. Man kennt auch ein Calciumphosphat $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, das sich von der unbekanntten Säure $(\text{HO})_4\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_4$ ableitet und die Grundlage der Thomas-

schlacken bildet (vgl. Eisen). Es ist ein sehr beehrter Phosphatdünger.

530. Eigenschaften der Kalksalze (des Ions Ca^{++}). Da das Calciumhydroxyd wenig löslich ist, so werden Kalksalzlösungen durch Zusatz von NaOH oder KOH gefällt, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist.

NH_4OH ist als Base nicht stark genug (genügend ionisiert), um die Kalksalze zu fällen.

Die löslichen Karbonate geben in der Kälte einen flockigen Niederschlag von amorphen CaCO_3 , der sich bei ruhigem Stehen in Kalkspatkristalle umwandelt. Bei 100° entsteht ein kristallinischer Niederschlag von Aragonit.

Schwefelsäure und lösliche Sulfate fällen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wofern die Lösung genügend konzentriert ist.

Das beste Reagens auf Calcium ist das oxalsaure Ammonium, $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$; es gibt einen kristallinischen Niederschlag von Calciumoxalat, der in Wasser und Essigsäure unlöslich, aber in starken Säuren löslich ist.

Flüchtige Kalksalze färben die Flamme orangerot.

Man wiegt Calcium als Oxyd, Sulfat und Karbonat. 100 Teile CaO entsprechen 71,34 Teilen Ca , 100 Teile CaSO_4 29,4 Teilen, 100 Teile CaCO_3 40 Teilen Ca .

Strontium Sr.

Atomgewicht 86,96.

531. Dieses Metall ist viel weniger verbreitet als das Calcium. Seine hauptsächlichsten natürlichen Vertreter sind der Strontianit SrCO_3 und der Cölestin SrSO_4 . Es gleicht vollständig dem Calcium, seine Salze besitzen dieselben Eigentümlichkeiten. Sie entstehen aus dem Karbonat und unterscheiden sich von den entsprechenden Kalkverbindungen durch geringere Löslichkeit.

Strontium entsteht durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids.

Strontiumoxyd SrO entsteht durch Zersetzung des Karbonats. Es wirkt heftig auf Wasser ein unter Bildung von Hydroxyd $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Dieses ist löslicher als Calciumhydroxyd und bildet ein kristallinisches Hydrat $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, das bei 15° in dem 70fachen, bei 100° in dem 2,4fachen Wassergewicht löslich ist. Strontiumhydroxyd wird in der Zuckerindustrie zur Abscheidung des Zuckers der Melassen verwendet.

Man kennt ein Strontiumsuperoxyd, das durch Einwirkung von Sauerstoff auf das Oxyd bei hoher Temperatur entsteht (vgl. BaO_2).

Das Strontiumchlorid SrCl_2 bildet 2 Hydrate $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die in Alkohol wenig löslich und nicht zerfließlich sind.

Strontiumnitrat $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ kristallisiert in der Wärme wasserfrei aus. In der Kälte lassen seine gesättigten Lösungen ein Hydrat $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ausfallen. Strontiumnitrat ist in Alkohol unlöslich.