

DERIVATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG VON CALCIUMOXALATHYDRATEN

Von

S. GÁL, F. PAULIK und L. ERDEY

Lehrstuhl für Allgemeine Chemie, Technische Universität, Budapest
und

J. BAYER

Chemische Fabrik Gedeon Richter, Kőbánya

(Eingegangen am 12. März 1963)

Der den gewichtsanalytischen Vorschriften gemäß gefällte Calciumoxalatniederschlag fällt stets in stöchiometrischer Zusammensetzung als Monohydrat [8, 9, 10, 11] aus. Über Zusammensetzung und Kristallstruktur der nur unter besonderen Versuchsbedingungen herstellbaren Calciumoxalatdi- und -trihydrate finden sich in der Fachliteratur nur einige einander widersprechende Angaben. Auf Grund verschiedener physikalisch-chemischer und kristallographischer Untersuchungen behaupten einige Verfasser [1], das Calciumoxalatdihydrat bilde eine selbständige Kristallform, während andere Forscher [2, 3, 4, 5] das zwei Mol Kristallwasser enthaltende Präparat für ein Gemisch von Mono- und Trihydraten halten. In der Literatur trifft man sogar auf Beschreibungen von 2,25 bzw. 2,5 Mol H_2O enthaltenden Calciumoxalatniederschlägen [6, 7]. Wir versuchten, diese Frage auf derivatographischem Wege zu klären.

Experimentelles

Zur Herstellung des Calciumoxalatmonohydrats (Kurve 1 der Abb. 1) wurden Calciumchlorid- und Ammoniumoxalatlösungen vermischt, worauf der ausfallende $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ -Niederschlag mit einer ausreichenden Menge von Salzsäure wieder gelöst und die Lösung mit Harnstoff versetzt im Wasserbad 2 Stunden lang erwärmt wurde; der neuerlich ausgefallene Niederschlag diente unseren Versuchszwecken.

Die Fällung des Calciumoxalatdihydrats (Kurve 2 der Abb. 1) erfolgte nach JAKOB [6, 7] aus einer Lösung, die außer Calciumchlorid 0,5 Mol Natriumcitrat/100 ml erhielt. Die Ammoniumoxalat enthaltende Reagenzlösung wurde etwa 15 Minuten hindurch der 45–50° C warmen Grundlösung zutropft.

Der Calciumoxalattrihydrat-Niederschlag (Kurve 3 der Abb. 1) wurde ähnlich wie das Dihydrat ebenfalls laut JAKOB [6, 7] hergestellt, mit dem Unterschied jedoch, daß die Temperatur der Grundlösung während der Fällung auf 1–3° C gehalten und die Reagenzlösung langsam, ungefähr 5 Stunden

lang, der Grundlösung zugetropft und derart die Geschwindigkeit des Ausfällens beträchtlich herabgesetzt wurde.

Das gemischte Calciumoxalatdi- und -trihydrat (Abb. 2) wurde ähnlich hergestellt, doch wurde die Temperatur der Grundlösung auf 25–30° C gehalten, während die Zutropfungsgeschwindigkeit der Reagenzlösung 2 Stunden/totale Reagentienmenge betrug. Ebenso stellten wir Calciumoxalattrihydrat nach der von den meisten Verfassern zitierten klassischen Methode

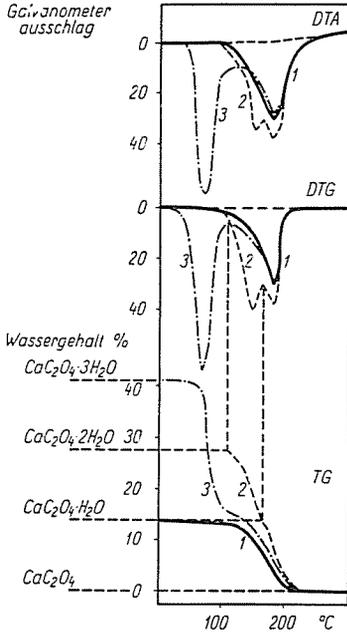


Abb. 1

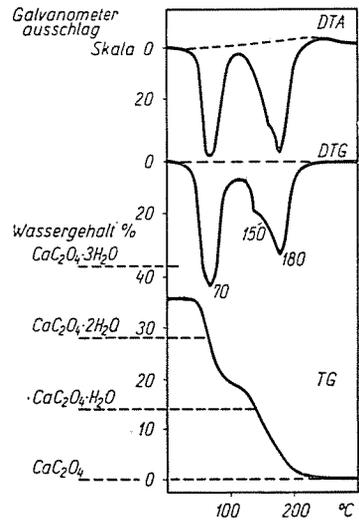


Abb. 2

[2] her. Demnach wurde das Calciumoxalat in konz. Salzsäure aufgelöst und die Lösung im Wasserbad langsam bis zur Trockne eingedampft. Die eine Hälfte des trockenen Rückstandes wurde ohne Waschen untersucht (siehe Kurve 3 der Abb. 3), die andere Hälfte neuerlich in Wasser aufgeköcht und dekantiert. Dies wurde so oft wiederholt, bis in der Waschflüssigkeit Chloridionen mittels Silbernitrat nicht mehr nachgewiesen werden konnten (Kurve 2 der Abb. 3).

Der thermische Zerfall der Präparate wurde mit Hilfe des Derivatographen F. PAULIK, J. PAULIK, L. ERDEY, Type 676 Orion (GYEM) untersucht. Das Gerät mißt und registriert, wie bekannt [9, 17, 18], automatisch die Temperatur der erhitzten Probe (T), deren Gewichtsänderung (TG), die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung (DTG) und die durch die Umwandlungen bewirkte Änderung der Enthalpie (DTA). Die zeitabhängigen derivato-

graphischen Kurven sind in den Abbildungen als Funktionen der Temperatur umgezeichnet dargestellt. Abbildungen 1 und 2 zeigen die thermischen Zerfallsvorgänge der Präparate im Temperaturbereich von 20 bis 300° C, die Abb. 3 hingegen die Zerfallsvorgänge im Temperaturbereich von 20 bis 1000° C. Kurve 1 der Abb. 3 entspricht der Kurve 3 von Abb. 1 mit dem Unterschied, daß jene die thermischen Zerfallsvorgänge des Calciumoxalatrihydratpräparats bis 1000° C verfolgt. Zur Untersuchung wurden Probemengen von etwa

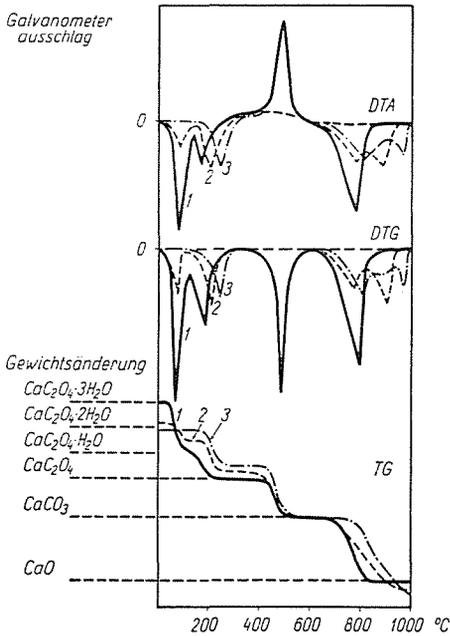


Abb. 3

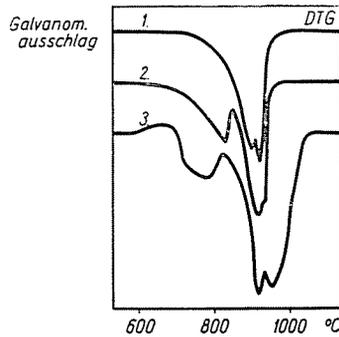


Abb. 4

1 g verwendet. Die Aufheizungsgeschwindigkeit betrug bei der Ermittlung der in den Abbildungen 1 und 2 dargestellten Kurven 3° C/Minute, während die Kurven der Abbildungen 3 und 4 bei einem Aufheizungsprogramm von 10° C/Minute registriert wurden. Bei sämtlichen Untersuchungen wurde der zum Gerät gehörende 17 mm hohe Musterträger von 11 mm Durchmesser benützt.

Die DTG-Kurven 1, 2 und 3 der Abb. 4 stellen die thermischen Zersetzungskurven des Calciumkarbonats dar, welches in der Reihenfolge der Numerierung mit 1,5, 5 bzw. 25% festem Calciumchlorid vermengt worden war. Mit der Aufnahme dieser Kurven wünschten wir zu beweisen, daß unser aus konz. Salzsäure umkristallisiertes Präparat auch Calciumchlorid enthielt und daß dies den Verlauf des thermischen Zersetzungsprozesses des aus dem

erhitzten Präparat vorübergehend entstandenen Calciumcarbonats wie auch wahrscheinlich die Zusammensetzung, Kristallstruktur und Dehydratation des Präparats selbst modifizierte.

Versuchsergebnisse

Auf Grund unserer derivatographischen Untersuchungen läßt sich feststellen, daß sowohl Calciumoxalatmonohydrat als auch das Di- bzw. Trihydrat unter gegebenen Versuchsbedingungen in reinem Zustand hergestellt werden können (siehe Abb. 1), während die kleinste Änderung in den Versuchsumständen auch eine Änderung in der Zusammensetzung bewirken kann (siehe Abb. 2 und 3). Nach den TG-Kurven der Abb. 1 enthalten nämlich die einzelnen Präparate genau 1, 2 bzw. 3 Mol. Kristallwasser, während ihre Zerfallstemperaturen und im allgemeinen der ganze Verlauf ihrer thermischen Zersetzung wie dies aus den DTG- bzw. DTA-Kurven hervorgeht, voneinander wesentlich abweichen.

Der thermische Zerfall des $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ setzte unter den gegebenen Versuchsumständen bei etwa 90°C ein, die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit wurde bei 180°C erreicht, und bis etwa 220°C entwich das Kristallwasser zur Gänze.

Die thermische Zersetzung des $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ verlief praktisch bei denselben Temperaturen, spielte sich aber stufenweise ab. Die Geschwindigkeit des Zerfalls nahm bis 150°C zu, wonach sie vorübergehend zurückfiel, um bei 180°C ähnlich wie die Zersetzung des Monohydrats ein weiteres Maximum zu erreichen. Der Inflexionspunkt der TG-Kurve (DTG-Minimum bei 165°C) stellte sich mit guter Annäherung bei 1 Mol Kristallwassergehalt ein. Demzufolge läßt sich feststellen, daß das Calciumoxalatdihydrat ein Molekül seines Kristallwassers bei ähnlichen Temperaturen wie das Monohydrat abgab, während ein Molekül Kristallwasser schon bei etwas niedrigeren Temperaturen entwich. Die beiden Zerfallsvorgänge folgten eng aufeinander bzw. überdeckten sich zum Teil.

Die Zersetzung des $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ verlief ebenfalls in zwei Stufen. Der erste Zersetzungsvorgang setzte bereits bei 30°C ein und spielte sich mit maximaler Geschwindigkeit bei 70°C ab; nach Abspaltung von 2 Mol Kristallwasser zersetzte sich die Substanz im weiteren ähnlich wie das Monohydrat (DTG-Max. bei 180°C).

Für die Dehydratationsvorgänge aller drei Präparate ist das um 180°C entweichende 1 Mol H_2O kennzeichnend, während das bei etwa 150°C entweichende 1 Mol H_2O für das Dihydrat und die bei etwa 70°C entweichenden 2 Mol H_2O für das Trihydrat charakteristisch sind.

Von den erwähnten abweichende Zersetzungstemperaturen wurden im Laufe unserer Versuche nicht beobachtet. Vorausgesetzt, daß die Präparate

keine Fremdionen enthalten, sind die angeführten drei Modifikationen sowohl für die gegenseitige Lage der im Gitter befindlichen Calcium- und Oxalat-Ionen und der Wassermoleküle, als auch für die Größe der zwischen ihnen wirksamen Koordinationskräfte als charakteristisch anzusehen. Es kann daher angenommen werden, daß in reinem Zustand nur mit den erwähnten drei Modifikationen zu rechnen ist und daß selbst jene Präparate, bei denen sich in der Zusammensetzung (Abb. 2) oder in der Form der Kristalle gewisse Abweichungen zeigen, auf die ursprünglichen drei Grundformen zurückgeführt werden können.

Aus dem Verlauf der Zersetzungskurven kann auch auf die Größe der zwischen den Teilchen bestehenden Gitterenergie gefolgert werden. Die Zersetzungstemperatur ist nämlich, wie bekannt, charakteristisch für die Größe der Gitterenergie. Zwischen Gitterenergie, kalorischen Daten und Zersetzungstemperatur einer Verbindung besteht eine strenge Beziehung, die durch die Zustandsfunktion der freien Enthalpie bzw. durch den aus dieser ableitbaren Gleichgewichtszusammenhang: Zersetzungsdruck-Temperatur ausgedrückt wird. Es läßt sich daher feststellen, daß die bei 180° C mit maximaler Geschwindigkeit entweichenden Wassermoleküle im Kristallgitter mit wesentlich größeren Koordinationskräften gebunden sind als das bei 70° C entweichende Wasser. Das erstere nennt man gewöhnlich das »Anionenwasser«, das letztere das »Kationenwasser«.

Neuerdings neigt man zu der Auffassung [14], daß die Wassermoleküle in den Salzen von Oxysäuren sowohl an die Anionen als auch an die Kationen gebunden sind, was mit dem Dipolcharakter des Wassers zu erklären ist. Es kann daher angenommen werden, daß der Sauerstoff der bei drei verschiedenen Temperaturen entweichenden Wassermoleküle unserer Präparate in jedem Fall mit einer doppelten koordinativen Bindung an die Ca^{2+} Ionen, ihre Wasserstoffatome hingegen mit je einer Bindung an den Sauerstoff der Hydroxyl- oder Carboxylgruppe des Oxalat-Ions gebunden sind und daß zwischen den Wassermolekülen der drei Präparate nur hinsichtlich der Größe der Koordinationskräfte ein Unterschied besteht.

Bei der Untersuchung von Salzen zahlreicher Oxysäuren, wie z. B. von $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ [15], $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ [15], $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [15], $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ [16] beobachteten wir, daß ein Molekül Kristallwasser mit einer so großen Kraft an das Anion gebunden ist, daß es bei beträchtlich höheren Temperaturen entweicht als die übrigen Wassermoleküle. Bei diesen Verbindungen kommt der in den Bindungskräften zutage tretende Unterschied auch in der Länge der Bindung zum Ausdruck, wie dies auch röntgenographisch nachgewiesen werden konnte [14]. Es wurde nämlich festgestellt, daß der Abstand zwischen diesem Wassermolekül und dem Sauerstoffatom des Sulfat-Ions wesentlich kleiner ist als gewöhnlich (2,7—2,9 Å kurze Bindung). Es kann daher angenommen werden, daß das bei 180° C entweichende Wasser aller

drei Calciumoxalathydratpräparate an das Oxalat-Ion mit dieser kräftigen O—H—O Bindung gebunden ist.

Das zweite Wassermolekül des $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ kann auf Grund der Zersetzungstemperaturen vermutlich ebenfalls als »Anionenwasser« angesehen werden. Es ist wie das erste Wassermolekül mit dem Oxalat-Ion durch die sogenannte »kurze« O—H—O Bindung, aber etwas weniger kräftig verbunden.

Die beiden bei 70°C entweichenden Wassermoleküle des $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sind mit dem Oxalat-Ion offensichtlich nur mit so schwachen Kräften gebunden, daß diese neben der zwischen dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls und dem Calciumion bestehenden, im Grunde genommen schwachen elektrostatischen Anziehungskraft vernachlässigt werden können, so daß die Entweichungstemperatur vor allem durch diese letztere bestimmt wird. Dies beweist auch das thermische Verhalten des $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, da bei dessen Erhitzen nach unseren Versuchen [19] zuerst die dem Kaliumion koordinierten vier, sodann die an das Aluminium gebundenen sechs und schließlich die den Sulfat-Ionen zugeordneten zwei Wassermoleküle entweichen.

Jenes unserer Calciumoxalatpräparate, welches 2,5 Mol Wasser enthielt (Abb. 2), zersetzte sich nach der DTG-Kurve als ein aus gleichen Anteilen von Di- und Trihydrat bestehendes Gemisch. Da aber die Substanz mikroskopisch eine vollkommen einheitliche Form zeigte und aus einheitlich großen, prismenförmigen Kristallen bestand, kann angenommen werden, daß die beiden verschiedenen Hydrate in vorliegendem Präparat einen Mischkristall bildeten.

Die thermischen Zersetzungskurven (siehe Abb. 3) beweisen weiterhin, daß das aus konz. Salzsäure umkristallisierte Präparat weniger als 3 Mol Kristallwasser enthielt, so daß dann auch der thermische Zerfall der Substanz unregelmäßig vor sich ging.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß im Laufe der Eindampfung der salzsäuren Lösung neben dem Calciumoxalathydrat in geringen Mengen auch Calciumchlorid und Oxalsäure ausscheiden, die sodann eine eigene Phase bilden. Es besteht folglich die Möglichkeit, daß sich in die Gitterstruktur des Calciumoxalathydrats Chlorid-Ionen einbauen, und daß dies den Grund dafür bildet, daß sich die Dehydratationstemperatur des Präparats und der ganze Verlauf des Zerfalls des im Laufe der thermischen Zersetzung entstehenden Calciumkarbonats ändert. Das aus reinem Calciumoxalattrihydrat (Kurve 1 der Abb. 3) oder aus reinem Mono- und Dihydrat entstehende Calciumkarbonat zersetzt sich nämlich nicht stufenweise, sondern mit maximaler Geschwindigkeit bei etwa 800°C . Das mit konz. Salzsäure behandelte (Kurve 2) und sodann chloridfrei gewaschene (Kurve 3) Präparat zersetzte sich dagegen stufenweise, mit maximaler Geschwindigkeit bei 780 und 910°C bzw. bei 810 und 980°C . Man kann daher annehmen, daß die Oberflächenverunreinigung durch Calciumchlorid bzw. das mitgefällte Calciumchlorid für den veränderten

Verlauf der Calciumkarbonatzersetzung verantwortlich war. Die Erscheinung ist nicht unbekannt. Bei Untersuchung des thermischen Zerfalls von Karbonatmineralien nach der Methode der Differentialthermoanalyse machten z. B. BERG [20], GRAF [21], weiterhin FÖLDVÁRI-VOGL und KOBLENZ [22] die Beobachtung, daß selbst nur in Spurenmengen anwesende Verunreinigungen die Zerfallstemperatur von Karbonatmineralien beträchtlich erhöhen oder vermindern können [13, 19]. Dies beweisen auch die DTG-Kurven der Abb. 4, die den thermischen Zerfall von Calciumkarbonatproben darstellen, denen 1,5, 5 bzw. 25% Calciumchlorid beigemischt worden waren. Nach diesen Kurven ändert sich nämlich der Verlauf der thermischen Zersetzung selbst dann, wenn die Chloridionen nicht im Kristallgitter eingebaut anwesend sind, sondern das Calciumchlorid das Karbonat bloß in heterogener Phase verunreinigt.

Zusammenfassung

Verfasser untersuchten die Zusammensetzung und Kristallstruktur von Calciumoxalatmono-, -di- und -trihydraten auf derivatographischem Wege. Auf Grund der ermittelten thermischen Zerfallskurven stellten die Verfasser fest, daß die verschiedenen Calciumoxalathydrate unter gegebenen Umständen in theoretischer Zusammensetzung und mit gut definierter, voneinander abweichender Kristallstruktur ausfallen. Für die Dehydratationsvorgänge aller drei Präparate ist das bei etwa 180° C entweichende 1 Mol Kristallwasser, für das Dihydrat das bei etwa 150° C entweichende 1 Mol Kristallwasser kennzeichnend, während für das Trihydrat die bei etwa 70° C entweichenden 2 Mol Kristallwasser charakteristisch sind. Verfasser weisen darauf hin, daß zwischen diesen Zerfallstemperaturen und den Bindungskräften der auf drei verschiedene Weise koordinierten Wassermoleküle eine enge Beziehung besteht. Es kommt oft vor, daß statt Calciumoxalattrihydrat ein aus Di- und Trihydrat bestehendes Gemisch ausfällt, und dies selbst dann, wenn bloß die Geschwindigkeit des Ausfallens oder die Temperatur der Grundlösung geändert wird. Die im Kristallgitter eingebauten Fremdionen oder die an der Oberfläche der Kristalle haftenden fremden Verbindungen verändern die Zusammensetzung und damit auch den ganzen Verlauf des thermischen Zerfalles der Präparate.

Literatur

1. BANNISTER, F. A.: Disc. Rep. **13**, 60 (1936).
2. POBEGUIN, TH.: Comt. rend. **216**, 500 (1943).
3. KOHLSCHÜTTER, V., MARTI, J.: Helv. Chim. Acta **13**, 929 (1930).
4. LECOMTE, J.: J. phys. radium **6**, 22 (1945).
5. LECOMTE, J.: J. chim. phys. **500**, 53, 64 (1953).
6. JAKOB, V. F.: Roczniki Chem. **5**, 167 (1925).
7. JAKOB, V. F.: Roczniki Chem. **9**, 41 (1929).
8. ERDEY, L., PAULIK, F.: Acta Chim. Hung. **7**, 27 (1955).
9. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Z. f. anal. Chem. **160**, 241 (1958).
10. ERDEY, L., PAULIK, F., SVEHLA, G., LIPTAY, G.: Z. f. anal. Chem. **182**, 329 (1961).
11. ERDEY, L., LIPTAY, G., SVEHLA, G., PAULIK, F.: Talanta **9**, 489 (1962).
12. ERDEY, L.: A kémiai analízis súlyszerinti módszerei. Akadémiai Kiadó, Budapest 1960. Vol. II, 611.
13. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Acta Chim. Hung. **26**, 143 (1961).
14. WELLS, H. F.: Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Oxford 435 (1950).
15. ERDEY, L., PAULIK, F., PAULIK, J.: Acta Chim. Hung. **10**, 61 (1956).
16. PAULIK, F., ERDEY, L.: Acta Chim. Hung. **13**, 117 (1957).
17. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Bergakademie (Freiberg) **12**, 413 (1960).

18. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: *Chemische Technik* **14**, 533 (1962).
19. PAULIK, F., LIPTAY, G., GÁL, S.: *Talanta*, unter Druck.
20. BERG, L. G.: *Dokl. Akad. Nauk. USSR* **38**, 24 (1943).
21. GRAF, D. L.: *Amer. Mineralogist* **37**, 1 (1952).
22. FÖLDVÁRI-VOGL, M., KOBLENZ, V.: *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* III. 1. 15 (1955).

Prof. L. ERDEY	}	Budapest XI. Gellért tér 4. Ungarn
S. GÁL		
F. PAULIK		
J. BAYER		