

Über die Calciumoxalatfällung

Von

G. PAPAPOSTIDIS, A. FABRIKANOS und K. H. LIESER

Lehrstuhl der Kernchemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 1. April 1968)

Die Calciumoxalatfällung wurde unter Verwendung von 0,001 und 0,004 m-Lösungen durch Leitfähigkeitsmessungen, nephelometrische Messungen und radiochemische Messungen untersucht. Im Stadium der Keimbildung waren in den übersättigten Lösungen keine höhermolekularen Komplexe nachweisbar. Das Kristallwachstum und der Isotopenaustausch sind bei beiden Konzentrationen durch die Oberflächenreaktion an der Phasengrenze Kristall/Lösung, nicht durch die Diffusion in der Lösung bestimmt. Die Reifung erfolgt nach dem von OSTWALD vorgeschlagenen Mechanismus. Die Halbwertszeiten für die Rekrystallisation des Bodenkörpers hängen sehr stark von der Verdünnung bei der Fällung ab.

1. Einleitung

In vorausgehenden Untersuchungen¹⁻⁹ konnte gezeigt werden, daß die Anwendung radiochemischer Methoden einen vertieften Einblick in den Ablauf von Fällungsreaktionen vermittelt. Diese Untersuchungen bezogen sich hauptsächlich auf das Bariumsulfat. Es erhob sich die Frage, in welchem Umfang die Ergebnisse auf die Fällung anderer Verbindungen übertragbar sind. Als interessantes Beispiel bot sich die Fällung des Calciumoxalats an, weil hier in verschiedenen Konzentrationsbereichen verschiedene Werte für die Wachstumsge-

¹ K. H. LIESER und A. FABRIKANOS, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 246

² K. H. LIESER und A. FABRIKANOS, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 278.

³ K. H. LIESER und A. FABRIKANOS, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 398.

⁴ K. H. LIESER und A. FABRIKANOS, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 406.

⁵ K. H. LIESER und H. WERTENBACH, Z. physik. Chem. Neue Folge **34** (1962) 1.

⁶ A. FABRIKANOS und K. H. LIESER, Z. physik. Chem. Neue Folge **34** (1962) 16.

⁷ A. FABRIKANOS und K. H. LIESER, Z. physik. Chem. Neue Folge **51** (1966) 113.

⁸ A. FABRIKANOS und K. H. LIESER, Z. physik. Chem. Neue Folge **51** (1966) 121.

⁹ A. FABRIKANOS und K. H. LIESER, Z. physik. Chem. Neue Folge **51** (1966) 130.

schwindigkeit der Kristalle beobachtet wurden¹⁰. Aus diesem Grunde wurden auch für die hier beschriebenen Versuche zwei verschiedene Konzentrationen ausgewählt:

- a) Fällung aus 0,001 m-Lösungen (Anfangskonzentration der übersättigten Calciumoxalatlösung $0,495 \cdot 10^{-3}$ m)
- b) Fällung aus 0,004 m-Lösungen (Anfangskonzentration der übersättigten Calciumoxalatlösung $1,98 \cdot 10^{-3}$ m)

In beiden Fällen wurde die schon früher beschriebene Versuchstechnik angewendet¹. Die radiochemischen Messungen wurden durch Leitfähigkeitsmessungen und nephelometrische Messungen ergänzt.

2. Experimenteller Teil

Als Ausgangslösungen für die Fällung dienten 0,001 m bzw. 0,004 m Calciumchloridlösungen und 0,001 m bzw. 0,004 m Natriumoxalatlösungen, die aus p. a. Reagenzien (Merck, Darmstadt) mit bidestilliertem Wasser angesetzt und in Polyäthylenflaschen aufbewahrt wurden. Die Lösungen standen zur Alterung 2 Wochen, bevor sie verwendet wurden. Der Calciumgehalt der Calciumchloridlösungen wurde durch komplexometrische Titration überprüft.

Im Hinblick auf die Keimfreiheit wurden die Gefäße bzw. Elektroden mit halbkonzentrierter Salzsäure und mit bidestilliertem Wasser gespült, um vorhandene Oxalatrete zu entfernen. Zum Schluß wurden die Gefäße 30 Minuten ausgedämpft und in einem Exsikkator aufbewahrt.

Bei Verwendung äquivalenter Mengen Calciumchlorid- und Natriumoxalatlösungen kann der Äquivalenzpunkt nie ganz genau eingestellt werden; es wird immer ein kleiner Überschuß an Calciumionen oder Oxalationen zugegen sein, der den Ablauf der Fällung stark beeinflussen kann. Reproduzierbare und gut auswertbare Ergebnisse werden erhalten, wenn ein geringer definierter Überschuß an Calciumionen bei der Fällung vorhanden ist. Aus diesem Grunde wurden immer 51 ml Calciumchloridlösung vorgelegt und 50 ml Natriumoxalatlösung zugegeben. Die Lösungen wurden vorher auf 20°C thermostatisiert.

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde die in Abb. 1 skizzierte Meßzelle verwendet; der Widerstand zwischen den platinieren-

¹⁰ A. E. NIELSEN, Acta chem. scand. **14** (1960) 1654.

Platinelektroden wurde mit einer WHEATSTONESchen Brücke gemessen, die mit 3000 Hz Wechselstrom gespeist wurde.

Bei den nephelometrischen Messungen wurde das gestreute Licht mit Hilfe eines Elektrophotometers Elko II (Zeiss) als Funktion der Zeit gemessen.

Die radiochemischen Messungen wurden in der bereits früher beschriebenen Apparatur¹ ausgeführt. Als radioaktives Nuklid wurde $Ca-45$ verwendet, das in Form einer Calciumchloridlösung mit einer spezifischen Aktivität von 15,4 Ci/g aus Oak Ridge, USA, bezogen wurde. Diese Lösung war 0,69 n an HCl , die Calciumionenkonzentra-

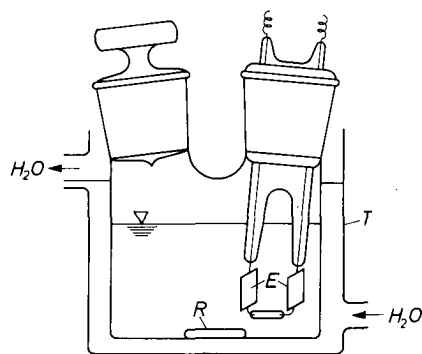


Abb. 1. Apparatur für die Leitfähigkeitsmessungen (schematisch). *E* platierte Platinelektroden, *R* Magnetrührer, *T* Thermostatisiergefäß

tion kleiner als 0,56 mg/ml und die radiochemische Reinheit höher als 99%. Zur Markierung wurden 1 bis 2 Tropfen der aktiven Lösung entweder vor der Fällung oder eine definierte Zeit nach Beginn der Fällung zugesetzt. Ein kleiner Teil der Mischung wurde sofort entnommen; daraus wurden mit einer automatischen Mikropipette 2 bis 3 Proben abpipettiert. Auf diese Proben wurden alle Messungen der betreffenden Meßreihe bezogen.

Während der Versuche wurden durch den Aufsatz der Apparatur in bestimmten Zeitabständen filtrierte Proben mit einer automatischen Mikropipette entnommen. Der Filtrieransatz und die Pipetten wurden vor der Probenahme mehrmals mit der Lösung gespült. Die Proben wurden auf kleine Aluminiumschälchen gebracht, mit einem Oberflächenverdampfer eingedampft und mit einem Geiger-Müller-Endfensterzählrohr gemessen. Eine Korrektur für die Selbstabsorption war nicht erforderlich, weil alle Präparate als „unendlich dünn“

angesehen werden konnten. Die Gesamtzählausbeute der Meßanordnung betrug für die verhältnismäßig schwache β^- -Strahlung des $Ca-45$ etwa 1%.

3. Ergebnisse

3.1. Leitfähigkeitsmessungen

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind in Abb. 2 aufgezeichnet. Die Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen ist in einer vorausgehenden Mitteilung beschrieben⁴. κ ist die jeweilige Teilleitfähigkeit des Calciumoxalats, κ_0 die Teilleitfähigkeit des Calcium-

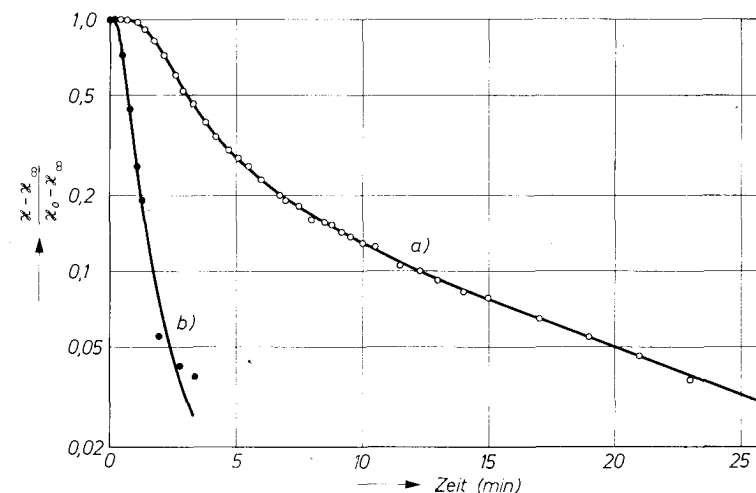


Abb. 2. Relative Leitfähigkeit von Calciumoxalat während der Fällung. *a)* aus 0,001 m-Lösungen, *b)* aus 0,004 m-Lösungen

oxalats zu Beginn der Fällung (direkt nach dem Mischen der Lösungen) und κ_∞ die Teilleitfähigkeit des Calciumoxalats am Ende der Fällung; letztere entspricht der Leitfähigkeit einer an Calciumoxalat gesättigten Lösung.

Der Einfluß der Konzentration auf den Fällungsvorgang ist aus Abb. 2 deutlich erkennbar. Die Anlaufzeit bis zum Abfall der Leitfähigkeit beträgt bei der Fällung aus 0,001 m-Lösungen etwa 80 Sekunden und bei der Fällung aus 0,004 m-Lösungen etwa 20 Sekunden. Während der Anlaufzeit setzt die Keimbildung ein. Dabei entstehen aus der übersättigten Lösung höhermolekulare Komplexe bzw. Aggregate von Molekülen. Kurve *a)* in Abb. 2 läßt im Bereich des

Leitfähigkeitsabfalls die Überlagerung von zwei Vorgängen erkennen (Halbwertzeiten etwa 1,7 und 8 Minuten); der erste entspricht dem Kristallwachstum, der zweite der Reifung. In Kurve b) tritt nur der rasche Vorgang in Erscheinung (Halbwertzeit etwa 0,4 Minuten).

Die Leitfähigkeit in den Ausgangslösungen wurde getrennt gemessen. Im Falle der Fällung aus 0,001 m-Lösungen betragen der arithmetische Mittelwert für die Ausgangslösungen $7,40 \cdot 10^{-4}$ Siemens und die Leitfähigkeit der Mischung zu Beginn der Fällung $6,69 \cdot 10^{-4}$ Siemens. Die Differenz von $0,71 \cdot 10^{-4}$ Siemens ist auf die Bildung von Calciumoxalatkomplexen zu Beginn der Fällung zurückzuführen.

Rechnet man mit Hilfe der Dissoziationskonstanten des Calciumoxalats^{11,10} aus, wieviel Calciumionen und Oxalationen sich unter diesen Bedingungen zu Calciumoxalatmolekülen vereinigt haben und vergleicht mit den Leitfähigkeitsmessungen, so kommt man zu dem Ergebnis, daß während der Anlaufzeit zu Beginn der Fällung keine merklichen Mengen an höhermolekularen Komplexen in der Lösung vorhanden sind.

3.2. Nephelometrische Messungen

In Abb. 3 ist die relative Trübung der Lösung während der Fällung von Calciumoxalat aus 0,001 m-Lösungen aufgetragen. Die nephelometrischen Messungen lassen erkennen, daß die Trübung der Lösung erst nach Ablauf von 2,5 Minuten erkennbar ist. Diese Zeit wird als

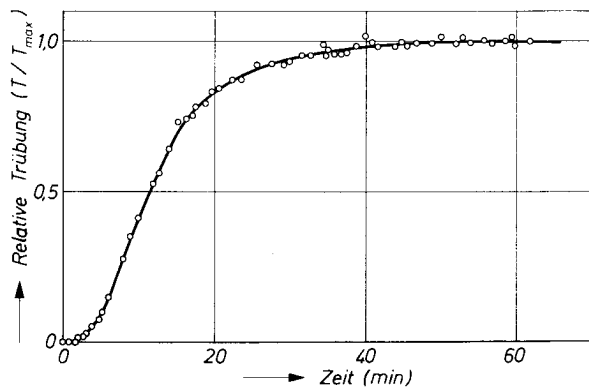


Abb. 3. Relative Trübung der Lösung bei der Fällung von Calciumoxalat aus 0,001 m-Lösungen

¹¹ C. W. DAVIES, Endeavour 4 (1945) 114.

Induktionsperiode bezeichnet. Sie ist von den Versuchsbedingungen und von der Anwesenheit fremder Keime abhängig. Die Induktionsperiode ist größer als die bei den Leitfähigkeitsmessungen beob-

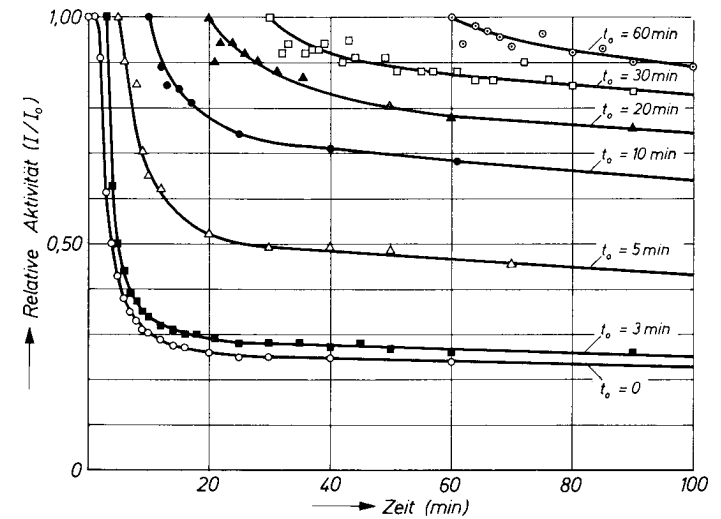


Abb. 4. Relative Aktivität in der Lösung bei der Fällung von Calciumoxalat aus 0,001 m-Lösungen; Aktivitätszugabe zu verschiedenen Zeiten t_0 nach Beginn der Fällung

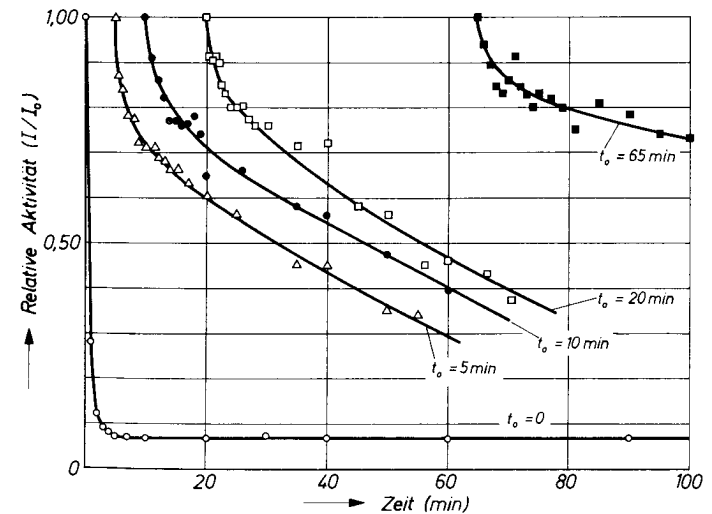


Abb. 5. Relative Aktivität in der Lösung bei der Fällung von Calciumoxalat aus 0,004 m-Lösungen; Aktivitätszugabe zu verschiedenen Zeiten t_0 nach Beginn der Fällung

achtete Anlaufzeit, weil die in der Lösung gebildeten Keime zwar sofort eine Änderung der Leitfähigkeit, aber erst in einem späteren Stadium eine Trübung der Lösung hervorrufen.

3.3. Radiochemische Messungen

Die radiochemischen Messungen wurden in der gleichen Weise ausgewertet wie bei den vorausgehenden Untersuchungen^{1,2,5,7}. Die Änderung der relativen Aktivität in der Lösung bei der Aktivitäts-

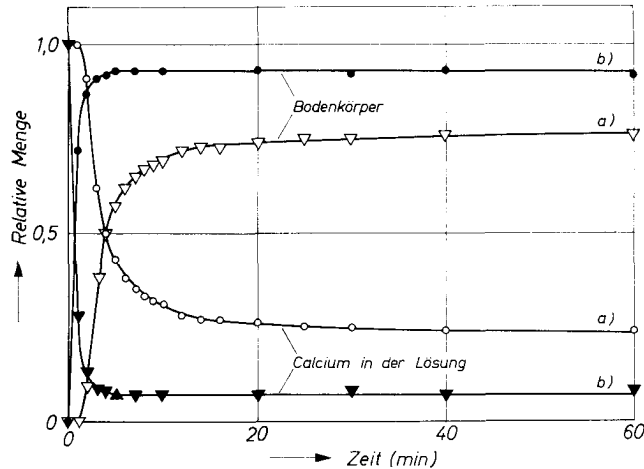


Abb. 6. Relative Menge des Bodenkörpers und des in der Lösung befindlichen Calciums bei der Fällung von Calciumoxalat. a) aus 0,001 m-Lösungen, b) aus 0,004 m-Lösungen

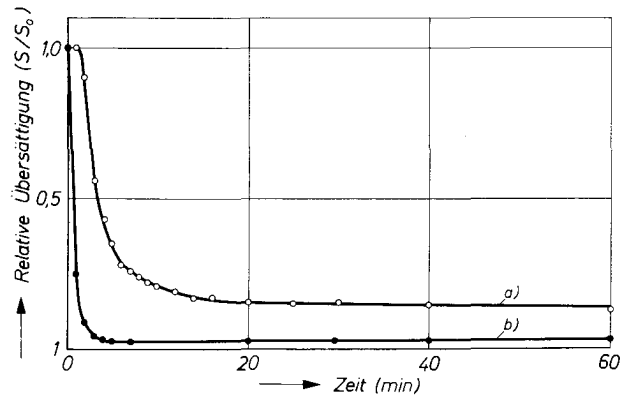


Abb. 7. Relative Übersättigung bei der Fällung von Calciumoxalat. a) aus 0,001 m-Lösungen (Übersättigung zu Beginn der Fällung $S_0 = 10$), b) aus 0,004 m-Lösungen (Übersättigung zu Beginn der Fällung $S_0 = 40$)

zugabe zu verschiedenen Zeiten nach Beginn der Fällung ist in den Abb. 4 und 5 aufgetragen. In Abb. 6 sind die Menge des Bodenkörpers und die Menge des in Lösung befindlichen Calciums für die Fällung aus 0,001- bzw. 0,004 m-Lösungen als Funktion der Zeit aufgetragen, in Abb. 7 die relative Übersättigung der Lösung. Die relative Gesamtoberfläche und die mittlere Kristallgröße des Bodenkörpers sind in den Abb. 8 und 9 aufgezeichnet. In Tab. 1 sind die Halbwert-

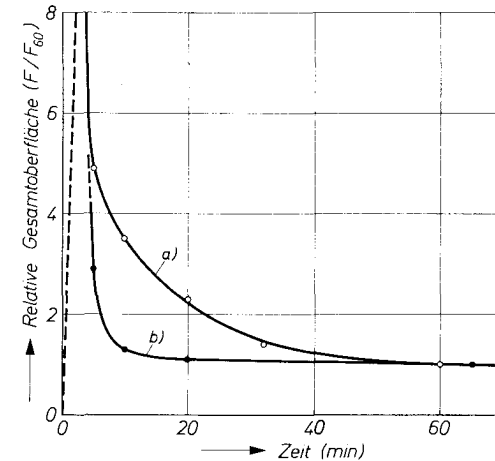


Abb. 8. Relative Gesamtoberfläche des Bodenkörpers bei der Fällung von Calciumoxalat. a) aus 0,001 m-Lösungen, b) aus 0,004 m-Lösungen

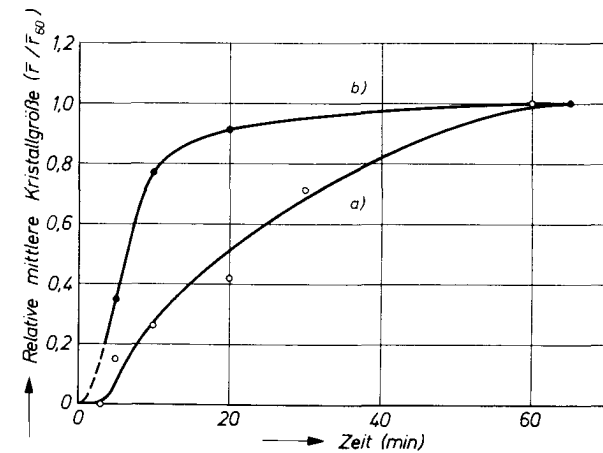


Abb. 9. Relative mittlere Kristallgröße des Bodenkörpers bei der Fällung von Calciumoxalat. a) aus 0,001 m-Lösungen, b) aus 0,004 m-Lösungen

Tabelle 1. Halbwertzeiten für den heterogenen Isotopenaustausch an der Oberfläche und für die Rekristallisation des Bodenkörpers

Zeit zwischen Fällungsbeginn und Aktivitätszugabe (min)	Halbwertzeit für den Isotopenaustausch an der Oberfläche des Bodenkörpers (min)		Halbwertzeit für die Rekristallisation des Bodenkörpers (min)	
	Fällung aus 0,001 m-Lösungen	Fällung aus 0,004 m-Lösungen	Fällung aus 0,001 m-Lösungen	Fällung aus 0,004 m-Lösungen
3	0,5	—	3000	—
5	5,4	0,8	4000	42
10	6,0	1,2	4000	50
20	6,4	1,2	2000	45
30	7,2	—	4000	—
60	9,0	—	4000	—
65	—	1,2	—	40

Tabelle 2. Umfang der OSTWALDSchen Reifung zwischen dem Zeitpunkt der Aktivitätszugabe und dem Ende der Fällungsreaktion

Zeit zwischen Fällungsbeginn und Aktivitätszugabe (min)	Bruchteil des Bodenkörpers, der zwischen dem Zeitpunkt der Aktivitätszugabe und dem Ende der Fällungsreaktion an dem Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper teilnimmt	
	Fällung aus 0,001 m-Lösungen	Fällung aus 0,004 m-Lösungen
3	0,73	—
5	0,11	0,023
10	0,065	0,017
20	0,059	0,013
30	0,031	—
60	0,024	—
65	—	0,012

zeiten für den heterogenen Isotopenaustausch an der Oberfläche des Bodenkörpers und für die Rekristallisation des Bodenkörpers eingetragen. Für die OSTWALDSche Reifung wurden die in Tab. 2 angegebenen Werte erhalten. Für die spezifische Oberfläche des Bodenkörpers ergaben sich aus dem Umfang des heterogenen Isotopenaustausches folgende Werte:

a) Fällung aus 0,001 m-Lösungen (20 °C):

$$3,1 \cdot 10^7 \text{ cm}^2/\text{Mol bzw. } 2,1 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$$

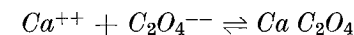
b) Fällung aus 0,004 m-Lösungen (20 °C):

$$1,9 \cdot 10^7 \text{ cm}^2/\text{Mol bzw. } 1,3 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

4. Diskussion

Die Teilschritte der Calciumoxalatfällung — Keimbildung, Kristallwachstum, Reifung und Rekristallisation — werden aus dem Abfall der Leitfähigkeit (Abb. 2), den nephelometrischen Messungen (Abb. 3), der Menge an Bodenkörper (Abb. 6), der Übersättigung der Lösung (Abb. 7), der spezifischen Oberfläche des Bodenkörpers (Abb. 8) bzw. der mittleren Kristallgröße (Abb. 9) und den Zahlenwerten für die OSTWALDSche Reifung (Tab. 2) erkennbar.

Wichtig erscheint das bereits in Abschnitt 3.1. erwähnte Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen, daß während der Anlaufzeit, d.h. im Stadium der Keimbildung, keine höhermolekulare Komplexe erkennbar sind. Die Lösung ist zwar in diesem Bereich stark übersättigt (vgl. Abb. 7), es sind aber praktisch nur Ionen und Calciumoxalatmoleküle vorhanden, deren Konzentration dem sich rasch einstellenden Gleichgewicht



entspricht. Höhermolekulare Komplexe sind nicht in merklichem Umfang zugegen.

Das Kristallwachstum setzt im Anschluß an die Keimbildung ein, und zwar je nach der Konzentration der zur Fällung verwendeten Lösungen etwa 80 bzw. 20 Sekunden nach dem Mischen der Lösungen. Während des Kristallwachstums ändert sich die Gesamtoberfläche der Kristalle zunächst sehr stark; dies bewirkt einen steilen Abfall der Leitfähigkeit (Abb. 2). Die Halbwertzeiten des Leitfähigkeitsabfalls in diesem Bereich (etwa 1,7 bzw. 0,4 Minuten) sind deshalb mit Sicherheit kleiner als die Halbwertzeiten für das Kristallwachstum.

Die für den heterogenen Isotopenaustausch der Calciumionen an der Oberfläche des Calciumoxalat-Bodenkörpers gefundenen Halbwertzeiten sind in Tab. 1 aufgeführt. Sie betragen bei der Fällung aus 0,001 m-Lösungen im Mittel 6,8 Minuten und bei der Fällung aus 0,004 m-Lösungen im Mittel 1,2 Minuten. Sie unterscheiden sich etwa um den gleichen Faktor wie die Halbwertzeiten für den Leitfähigkeitsabfall und können nach dem oben Gesagten durchaus mit den Halbwertzeiten für das Kristallwachstum übereinstimmen.

Zur Prüfung der Frage, ob die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches durch die Diffusion der Ionen in der Lösung zur Oberfläche des Bodenkörpers bestimmt sein kann, dienen folgende Überlegungen: Für einen diffusionsbestimmten Isotopenaustausch gilt eine Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung von der Form¹²

$$\ln(1 - \lambda) = -k_D \frac{n_o + n_L}{n_o} t. \quad (1)$$

λ ist der Austauschgrad; n_o und n_L sind die Molzahlen der austauschfähigen Ionen an der Oberfläche bzw. in der Lösung. Liegt ein radiales Konzentrationsgefälle in Richtung auf die Kriställchen des Bodenkörpers vor, so beträgt die Konstante

$$k_D = \frac{FD}{V\bar{r}}. \quad (2)$$

F ist die Gesamtoberfläche des Bodenkörpers, D der Diffusionskoeffizient, V das Volumen der Lösung und \bar{r} der mittlere Radius der Kriställchen. Für die Halbwertzeit folgt daraus

$$t_{1/2} = \ln 2 \frac{n_o}{n_o + n_L} \frac{V\bar{r}}{FD}. \quad (3)$$

Setzt man $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ und die Versuchswerte für n_o , n_L , F , \bar{r} ($\approx 10^{-3} \text{ cm}$) und V ein, so folgt

$$t_{1/2} \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ sec (Fällung aus 0,001 m-Lösungen)}$$

bzw.

$$t_{1/2} \approx 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ sec (Fällung aus 0,004 m-Lösungen)}$$

Diese für einen diffusionsbestimmten Isotopenaustausch berechneten Halbwertzeiten sind um 3 Größenordnungen kleiner als die für den Isotopenaustausch und für den Leitfähigkeitsabfall gefundenen Halbwertzeiten; d.h. sowohl der Isotopenaustausch als auch der Leit-

fähigkeitsabfall erfolgen bei den Fällungen aus 0,001 m- und aus 0,004 m-Lösungen sehr viel langsamer als die Diffusion in der Lösung zur Oberfläche der Kriställchen. Somit wird auch das Kristallwachstum bei beiden Konzentrationen nicht durch die Diffusion in der Lösung bestimmt, sondern durch die Oberflächenreaktion an der Phasengrenze Kristall/Lösung. Dieses Ergebnis steht nicht im Einklang mit den Folgerungen, die NIELSEN¹⁰ aus seinen Messungen gezogen hat.

Der bei Kurve a) in Abb. 2 nach etwa 10 Minuten beobachtete lineare Leitfähigkeitsabfall beruht auf der OSTWALDschen Reifung und erfolgt mit einer Halbwertzeit von etwa 8 Minuten. Diese Halbwertzeit stimmt mit der für den heterogenen Isotopenaustausch gefundenen Halbwertzeit (Tab. 1) überein. Daß es sich um eine Reifung nach dem von OSTWALD vorgeschlagenen Mechanismus handelt, geht aus den in Tab. 2 angegebenen Zahlen hervor: Bei der Fällung aus 0,001 m-Lösungen werden von dem nach 3 Minuten vorhandenen Bodenkörper noch etwa 73% durch die Reifung erfaßt, d.h. in Form kleiner Kristalle wieder aufgelöst und an größeren Kristallen abgeschieden. Die am Ende der Fällung gemessenen Werte entsprechen dem heterogenen Isotopenaustausch an der Oberfläche der Kristalle.

Die für die Rekristallisation des Bodenkörpers unter dem Einfluß der Lösung gefundenen Halbwertzeiten unterscheiden sich ganz erheblich für die Fällung aus 0,001 m-Lösungen und für die Fällung aus 0,004 m-Lösungen. Im ersten Falle wurden im Mittel etwa 4000 Minuten für die Halbwertzeit gemessen, im zweiten Falle im Mittel etwa 45 Minuten. Die Zahlen sind z.T. mit einem größeren Fehler behaftet, weil der Aktivitätsabfall nicht über hinreichend lange Zeiträume verfolgt wurde. Sie lassen aber deutlich erkennen, daß sich beim Calciumoxalat ebenso wie bei den Erdalkalisulfaten die Verdünnung bei der Fällung sehr stark bemerkbar macht. Kristalle, die bei hoher Verdünnung gefällt wurden, sind vollkommener ausgebildet und haben deshalb eine sehr viel geringere Tendenz zur Rekristallisation.

¹² K. H. LIESER, PH. GÜTLICH und I. ROSENBAUM, Radiochim. Acta 4 (1965) 216.