© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Beiträge zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes III.

Von

W. Meigen.

Das Verhalten des kohlensauren Kalkes zu Kobaltsalzen.

Bis vor kurzem war man zur Unterscheidung von Aragonit und Kalkspat lediglich auf physikalische Methoden angewiesen. Wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe[1], lassen sich aber diese beiden Formen des kohlensauren Kalkes weit einfacher und bequemer auf chemischem Wege erkennen. Die neue Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten der beiden Mineralien zu Lösungen von Salzen der Schwermetalle. Während bei den meisten Metallen das verschiedene Verhalten nur durch quantitative Bestimmungen zu ermitteln ist, besitzen bei Anwendung von Kobaltnitrat und ebenso bei Eisenoxydulsulfat die durch Aragonit einerseits, durch Kalkspat anderseits erzeugten Niederschläge eine verschiedene Farbe, so dass man an dieser ohne weiteres erkennen kann, welche Form des kohlensauren Kalkes gerade vorliegt.

Bei der grossen Bedeutung, die einer derartigen Reaktion namentlich zur Untersuchung feinkristallinischer und dichter Ausbildungsweisen des Calciumkarbonates zukommt, ist sie inzwischen auch von anderer Seite vielfältig nachgeprüft und angewandt wor-

[1] W. Meigen, Eine einfache Reaktion zur Unterscheidung von Aragonit und Kalkspat. Centralblatt für Mineralogie usw. 1901, S. 577. — W. Meigen, Beiträge zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes. Diese Berichte Bd. 13 (1902) S. 74. — W. Meigen, Die Unterscheidung von Kalkspat und Aragonit auf chemischem Wege. Berichte über die Versammlungen des Oberrheinischen geologischen Vereins 1902, S. 31.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

den[1]. Die Zusammensetzung der verschieden gefärbten Niederschläge war seinerzeit nicht näher untersucht worden. Dass sie verschiedenen basischen Kobaltkarbonaten entsprächen, war zwar an und für sich wahrscheinlich, bedurfte aber doch noch einer näheren Begründung. Eine Untersuchung in dieser Richtung ist nun inzwischen von PANEBIANCO[2] ausgeführt worden, allerdings in etwas eigenartiger Weise. Lediglich auf Grund je einer einzigen Wasserbestimmung schreibt er der durch Aragonit erzeugten lilafarbenen Verbindung die Formel $10\,CoCO_3 + H_2O$, dem durch Kalkspat hervorgerufenen blauen Niederschlag die Zusammensetzung $10\,CoCO_3 + 3\,H_2O$ zu. Wie er sich die Entstehung derartiger neutraler Karbonate denkt, nachdem er einige Zeilen vorher selbst erwähnt hat, dass bei der Umsetzung grosse Mengen Kohlensäure frei werden, ist nicht nur mir unklar geblieben[3] und lässt auf merkwürdige chemische Vorstellungen schliessen. Dass man die Konstitution solcher Verbindungen nicht allein durch Wasserbestimmungen ermitteln kann, ist jedem klar, der sich jemals mit der Analyse derartiger basischer Salze befasst hat. Eine erneute Untersuchung war somit durch die Arbeit PANEBIANCOS nicht überflüssig geworden, ich habe daher in Gemeinschaft mit Herrn A. LANGE[4] das Studium dieser Reaktionen wieder aufgenommen und gebe im folgenden die von uns erhaltenen Resultate.

Wie früher wurde auch bei den jetzigen Versuchen isländischer Doppelspat und kristallisierter Aragonit von Bilin verwandt. Um

---

[1] G. WYROUBOFF, Quelques mots à propos d'une expérience de M. Meigen. Bulletin de la Société française de Minéralogie Bd. 24 (1901) S. 371. — G. PANEBIANCO, Sopra una reazione cromatica della calcite e della aragonite. Rivista di Mineralogia e Cristallografia Italiana Bd. 28 (1902), S. 5. — H. WARTH, Die Bildung des Aragonits aus wässriger Lösung. Centralblatt für Mineralogie usw. 1902, S. 492. — G. LINCK, Die Bildung der Oolithe und Rogensteine. Neues Jahrbuch für Mineralogie usw. 16. Beilageband 1902, S. 495. — J. J. LISTER and A. HUTCHINSON, Astrosclera Willeyana. Nature Bd. 66 (1902) S. 84. — A. HUTCHINSON, Nature Bd. 66 (1902) S. 215. — E. W. SKEATS, The chemical composition of limestones from upraised coral islands. Bulletin of the Museum of Comparative Zoölogie at Harvard College. Bd. 42 (1903) S. 66. — E. M. NØRREGAARD, Dolomitforekomsten ved Faxe. Medd. fra Dansk geol. Forening. 10 (1904) S. 92.

[2] PANEBIANCO a. a. O.

[3] G. WYROUBOFF, Encore quelques mots sur la réaction de M. Meigen. Bulletin de la Société française de Minéralogie Bd. 25 (1902) S. 69.

[4] A. LANGE, Ueber das Verhalten von kohlensaurem Kalk zu Kobaltsalzen. Inauguraldissertation. Freiburg i. Br. 1904.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

die gebildeten Niederschläge quantitativ untersuchen zu können, mussten sie in viel grösserer Menge hergestellt werden, als dies bei den früheren Versuchen der Fall war. Hierbei zeigte sich nun eine eigentümliche Erscheinung. Während es bei der Untersuchung kleiner Proben von kohlensaurem Kalk im Reagensglas auf den Feinheitsgrad des Pulvers nicht sehr ankommt, kann dieser bei Anwendung grösserer Mengen das Ergebnis wesentlich ändern. Aragonit verhält sich allerdings unter allen Umständen gleich und liefert, sobald die Lösung ins Kochen kommt, immer einen lilagefärbten Niederschlag. Kalkspat verhält sich jedoch in dieser Beziehung anders. Wird er im Reagensglas mit Kobaltnitratlösung gekocht, so bleibt er anfangs unverändert, und färbt sich erst bei längerem Kochen allmählich hellblau. Ebenso verläuft die Reaktion auch bei Anwendung grösserer Mengen, wenn der Kalkspat nicht allzufein zerrieben ist. Zerreibt man ihn aber zu einem unfühlbaren Pulver, so erhält man mit stärker verdünnten Lösungen von Kobaltnitrat nicht einen blauen, sondern einen violetten Niederschlag, dessen Farbe der des durch Aragonit erzeugten um so näher kommt, je feiner das Pulver ist. Die Geschwindigkeit der Umsetzung ist jedoch auch dann noch immer wesentlich geringer als beim Aragonit, was man an der schwächeren und länger andauernden Kohlensäureentwicklung bemerken kann.

Da sich basische Kobaltsalze in der Hitze bekanntlich leicht oxydieren, musste der Luftzutritt nach Möglichkeit beschränkt werden. Die Versuche wurden daher in Erlenmeyerkolben ausgeführt. Wenn die Flüssigkeit in lebhaftem Kochen erhalten wurde, so wurde durch den entweichenden Wasserdampf die Luft in genügender Weise abgehalten. Damit der Gehalt der Lösung während der Dauer eines Versuchs annähernd derselbe blieb, wurde das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit durch Zufügen von kochendem Wasser ersetzt.

Wenn man Kalkspat- oder Aragonitpulver mit kalter Kobaltlösung zusammenbringt und nun allmählich zum Kochen erhitzt, so zeigt das Pulver Neigung, zu grösseren Klumpen zusammenzuballen, die sich schnell absetzen und am Boden der Kochflasche leicht anbrennen. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, wurde der kohlensaure Kalk bei den meisten Versuchen in Wasser aufgeschlämmt, zum Sieden erhitzt und nun erst die erforderliche Menge Kobaltlösung zugegeben, nachdem sie zuvor ebenfalls zum Sieden erhitzt worden war.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Bei allen Versuchen wurde die Kobaltlösung in grossem Ueberschuss angewandt, um eine möglichst vollständige Umsetzung herbeizuführen.

Werden die Niederschläge bei höherer Temperatur getrocknet, so verändern sie zuweilen ihre Farbe, indem sie sich unter Kohlensäureverlust teilweise oxydieren. Solange sie nicht direkt schwarz werden, ist jedoch die Oxydation und damit der Kohlensäureverlust nur gering und auf das Analysenergebnis so gut wie ohne Einfluss. Doch wurde bei den späteren Versuchen davon abgesehen, und die Reaktionsprodukte wurden nur im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Da es für die Bestimmung der Basizität der Karbonate nur auf das Verhältnis von $Co : CO_3$ ankam, war der Wassergehalt übrigens auch gleichgültig und wurde deshalb nicht besonders bestimmt.

Die aus Kobaltnitratlösungen erhaltenen Niederschläge erwiesen sich stets frei von Salpetersäure, während die aus Sulfat- oder Chlorürlösungen dargestellten beträchtliche Mengen Schwefelsäure oder Chlor enthielten.

Versuch 1.

1 g sehr fein zerriebener, in 300 ccm siedendem Wasser aufgeschlämmter Aragonit wurde in einem Erlenmeyerkolben mit 100 ccm heisser 20-prozentiger Kobaltnitratlösung versetzt und mit diesen 400 ccm nunmehr 5-prozentiger oder nahezu $^1/_6$-molekularer Lösung 4 Stunden gekocht. Unter namentlich anfangs sehr starker Kohlensäureentwicklung bildete sich ein voluminöser, flockiger Niederschlag von lila Farbe. Um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, wurde nach vierstündigem Kochen der entstandene Niederschlag absitzen gelassen, die darüberstehende, noch stark rot gefärbte Lösung abgegossen, nochmals 400 ccm 5-prozentige heisse Kobaltnitratlösung zugegeben und wiederum 4 Stunden lang gekocht, wobei unter jetzt nur noch geringer Gasentwicklung die Farbe noch etwas dunkler wurde. Das Reaktionsprodukt wurde nunmehr abfiltriert, mit heissem Wasser bis zum vollkommenen Verschwinden der Kobaltreaktion ausgewaschen und im Dampftrockenschrank bei ungefähr 95° getrocknet.

0,2574 g Sbst.: 0,0366 g CO_2 = 19,4% CO_3
0,3816 g $CoSO_4$ = 56,4% Co.

Der Niederschlag enthielt kein Calcium, die Umsetzung war also vollständig vor sich gegangen. Da er sich beim Trocknen

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

etwas oxydiert hatte, wurde der Gehalt an Oxyd jodometrisch bestimmt. 0,1940 g verbrauchten 0,72 ccm Thiosulfatlösung (1 l = 26,003 g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$) = 2,3% Co, die als Oxyd vorhanden waren. Somit bleiben für Kobaltoxydul

$$56{,}4 - 2{,}3 = 54{,}1\,\%\ Co.$$

Für die Berechnung der Basizität des Karbonates kommt nur das Verhältnis der Kohlensäure zum Kobaltoxydul in Betracht:

$$\frac{19{,}4}{CO_3} : \frac{54{,}1}{Co} = 1 : 2{,}8$$

d. h. auf $1CoCO_3$ kommen $2Co\,(OH)_2$.

Lässt man den Gehalt an Kobaltoxyd ganz unberücksichtigt, so erhält man für das Verhältnis

$CO_3 : Co$ den Wert 1 : 2,9.

Versuch 2.

1 g sehr fein zerriebener Kalkspat wurde ebenso wie der Aragonit bei Versuch 1 behandelt, d. h. mit 400 ccm 5-prozentiger oder nahezu 1/6-molekularer Kobaltnitratlösung 8 Stunden gekocht, nach welcher Zeit er eine blauviolette Farbe angenommen hatte. Die Färbung sowie die CO_2-Entwicklung trat normalerweise später ein als bei dem analogen Versuch mit Aragonit. Der Niederschlag wurde bei 80° getrocknet.

0,2554 g Sbst.: 0,0236 g CO_2 = 12,6% CO_3
0,3900 g $CoSO_4$ = 58,1% Co.

Zur Bestimmung des Oxyds wurden auf 0,3624 g Substanz 1,55 ccm Thiosulfatlösung verbraucht = 2,6% Co.

In Form von Oxydul waren somit 55,5% Co vorhanden. Hieraus ergibt sich für das Verhältnis $CO_3 : Co$

$$\frac{12{,}6}{CO_3} : \frac{55{,}5}{Co} = 1 : 4{,}5.$$

Lässt man den Oxydgehalt unberücksichtigt, so ergibt sich 1 : 4,7.

Versuch 3.

1 g sehr fein zerriebener Aragonit wurde 4 Stunden mit 100 ccm 10-prozentiger, d. h. annähernd 1/3-molekularer Kobaltnitratlösung gekocht. Der gebildete Niederschlag war sehr voluminös und besass eine lila Farbe. Zur Analyse wurde die bei 95° getrocknete Substanz verwendet.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

0,2693 g Sbst.: 0,0467 g CO_2 = 23,7% CO_3
0,3983 g $CoSO_4$ = 56,3% Co
0,0017 g CaO = 0,5% Ca.

Da der Gehalt an Calcium lediglich von einer unvollkommenen Umsetzung des kohlensauren Kalkes mit der Kobaltlösung herrührt, so muss eine dem vorhandenen Calcium äquivalente Menge Kohlensäure von dem gefundenen Gehalt abgezogen werden, um die an Kobalt gebundene Kohlensäure zu finden. Da 0,5% Ca 0,7% CO_3 entspricht, so bleibt für das Kobaltkarbonat 23,7 — 0,7 = 23,0% CO_3 übrig, und es ergibt sich für das Verhältnis $CO_3 : Co$

$$\frac{23,0}{CO_3} : \frac{56,3}{Co} = 1 : 2,5.$$

Versuch 3a.

Der gleiche Versuch wurde noch einmal wiederholt, das Reaktionsprodukt aber nur bei 80—85° getrocknet.

0,2507 g Sbst.: 0,0424 g CO_2 = 23,1% CO_3
0,3590 g $CoSO_4$ = 54,5% Co
0,0014 g CaO = 0,4% Ca.

Unter Berücksichtigung der an Calcium gebundenen Menge Kohlensäure ergibt sich $CO_3 : Co = 1 : 2,5$.

Versuch 4.

1 g sehr fein zerriebener Kalkspat wurde wie bei 3 mit 100 ccm 10-prozentiger Kobaltnitratlösung 4 Stunden gekocht. Während bei den entsprechenden Versuchen mit Aragonit schon nach einer Stunde keine unzersetzte Substanz mehr zu bemerken war, hatte sich der Kalkspat nach der gleichen Zeit erst teilweise umgesetzt. Der Niederschlag besass eine blaue Farbe mit einem Stich ins Violette. Nach vierstündigem Kochen war die Umsetzung dem Augenscheine nach vollendet. Die Farbe war jetzt mehr indigoblau. Das Reaktionsprodukt wurde bei 95° getrocknet.

0,2636 g Sbst.: 0,0347 g CO_2 = 18,0% CO_3
0,3821 g $CoSO_4$ = 55,2% Co
0,0062 g CaO = 1,7% Ca.

Hieraus ergibt sich $CO_3 : Co = 1 : 3,6$.

Versuch 4a.

Derselbe Versuch wurde nochmals wiederholt, das Reaktionsprodukt aber nur bei 80—85° getrocknet.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

0,2532 g Sbst.: 0,0328 g CO_2 = 17,7 % CO_3
0,3648 g $CoSO_4$ = 54,8 % Co
0,0060 g CaO = 1,7 % Ca.
$CO_3 : Co = 1 : 3,7$.

Versuch 5.

1 g sehr fein zerriebener Aragonit wurde mit 100 ccm 15-prozentiger oder ungefähr $^1/_2$-molekularer Kobaltnitratlösung 4 Stunden gekocht. Dabei verhielt sich der Aragonit der Hauptsache nach wie bei Versuch 3. Ein kleiner Teil, und zwar die in der Flüssigkeit schwebenden kleinsten und daher leichtesten Teilchen, zeigte jedoch infolge einer Oxydation eine gelblichbraune Farbe. Zur Analyse wurde eine bei 80° getrocknete Durchschnittsprobe genommen, die schmutzig lila gefärbt war.

0,2453 g Sbst.: 0,0398 g CO_2 = 22,1 % CO_3
0,1394 g Co = 56,8 % Co.
$CO_3 : Co = 1 : 2,6$.

Versuch 5a.

Derselbe Versuch wurde noch einmal wiederholt. Diesmal wurde aber das wiederum entstandene gelbbraune Oxydationsprodukt durch Abschlämmen entfernt und nur der zurückbleibende, rein lila gefärbte Anteil des Niederschlags nach dem Trocknen bei 80° zur Analyse verwendet.

0,1840 g Sbst.: 0,0343 g CO_2 = 25,4 % CO_3
0,0990 g Co = 53,8 % Co
0,0027 g CaO = 1,1 % Ca.
$CO_3 : Co = 1 : 2,3$.

Wie zu erwarten war, ist also bei dem oxydfreien Niederschlag das Verhältnis $CO_3 : Co$ kleiner als bei dem beim vorhergehenden Versuch enthaltenen oxydhaltigen Produkt, da bei der Oxydation des basischen Karbonates Kohlensäure frei wird.

Versuch 6.

1 g sehr fein zerriebener Kalkspat wurde mit 100 ccm 15-prozentiger, d. h. annähernd $^1/_2$-molekularer Kobaltnitratlösung gekocht, wobei sich im allgemeinen dieselben Erscheinungen wie bei Versuch 4 zeigten. Entsprechend der stärkeren Lösung trat die Blaufärbung etwas früher und stärker ein. Gegen Ende der Reaktion machte sich infolge einer Oxydation ein grünlicher Farbenton be-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

merkbar, der nach Beendigung des Versuchs der ganzen Substanz ein grünlichblaues Aussehen verlieh.

Zur Analyse wurde das bei 80° getrocknete Reaktionsprodukt verwendet.

0,2144 g Sbst.: 0,0165 g CO_2 = 10,5 % CO_3
0,1210 g Co = 56,4 % Co
0,0049 g CaO = 1,6 % Ca.
$CO_3 : Co = 1 : 7{,}1$.

Der geringe Gehalt an Kohlensäure ist wahrscheinlich durch die eingetretene Oxydation verursacht.

Versuch 7.

1 g sehr fein zerriebener Aragonit wurde mit 100 ccm 20-prozentiger oder $^2/_3$-molekularer Kobaltnitratlösung 4 Stunden gekocht. Der entstandene lilafarbene Niederschlag wurde bei 95° getrocknet.

0,4464 g Sbst.: 0,0714 g CO_2 = 21,8 % CO_3
0,2504 g Co = 56,1 % Co
0,0045 g CaO = 0,7 % Ca.
$CO_3 : Co = 1 : 2{,}8$.

Versuch 8.

1 g sehr fein zerriebener Kalkspat wurde mit 100 ccm 20-prozentiger, d. h. $^2/_3$-molekularer Kobaltnitratlösung 4 Stunden lang gekocht. Der Niederschlag zeigte eine rein blaue Farbe. Zum Zweck der Analyse wurde er bei 95° getrocknet.

0,2905 g Sbst.: 0,0320 g CO_2 = 15,0 % CO_3
0,1661 g Co = 57,2 % Co
0,0038 g CaO = 0,9 % Ca.
$CO_3 : Co = 1 : 4{,}3$.

Versuch 8a.

Bei einer Wiederholung des vorigen Versuches trat aus unbekannten Gründen eine beträchtliche Oxydation ein, infolgederen der Niederschlag eine grüne Farbe annahm. Das Reaktionsprodukt wurde bei 80° getrocknet.

0,2152 g Sbst.: 0,0139 g CO_2 = 8,8 % CO_3
0,3311 g $CoSO_4$ = 58,6 % Co.
$CO_3 : Co = 1 : 6{,}8$.

Das vorhandene Oxyd wurde jodometrisch durch Titration mit Thiosulfat bestimmt. 0,2345 g Substanz verbrauchten 1,70 ccm

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Thiosulfatlösung (1 l = 26,003 g), entsprechend 4,5 % *Co*. Unter Berücksichtigung dieses Oxydgehaltes erhält man

$$CO_3 : Co = 1 : 6{,}2.$$

Der Mindergehalt an Kohlensäure gegenüber den früheren Versuchen rührt demnach nicht allein von der eingetretenen Oxydation her.

Versuch 9.

Um zu untersuchen, ob eine noch stärkere Lösung als eine 20-prozentige ein wesentlich anders zusammengesetztes Produkt liefert, wurde 1 g sehr fein zerriebener Kalkspat mit 50 ccm 30-prozentiger Kobaltnitratlösung 15 Stunden lang gekocht. Dabei verhielt er sich anfangs wie bei Versuch 8, indem er nach ungefähr 2 Stunden rein blau aussah; nach 4 Stunden jedoch hatte diese blaue Farbe einen Stich ins Violette bekommen, und nach 8 Stunden war seine Farbe in schmutzig-rotviolett und nach 15 Stunden endlich in braunviolett übergegangen.

Bei einer Wiederholung des Versuchs wurde ein anfangs mehr grünlicher, zuletzt schmutzig gelblicher Niederschlag erhalten. Letzterer wurde nach dem Trocknen bei 80° zur Analyse verwendet.

0,2140 g Sbst.: 0,0113 g CO_2 = 7,2 % CO_3
0,3076 g $CoSO_4$ = 54,7 % *Co*.
$CO_3 : Co = 1 : 9{,}7.$

Bei einer Oxydbestimmung verbrauchten 0,1674 g Substanz 2,85 ccm Thiosulfatlösung, entsprechend 10,5 % *Co*. Berücksichtigt man diesen Oxydgehalt, so verhält sich

$$CO_3 : Co = 1 : 6{,}2.$$

Das basische Karbonat hatte somit genau die gleiche Zusammensetzung wie bei dem vorhergehenden Versuch.

Fassen wir die Ergebnisse der vorstehenden Versuche zusammen so ergibt sich daraus folgendes.

Was zunächst die Färbung der gebildeten Produkte anbetrifft, so liefert Aragonit immer einen lilafarbenen Niederschlag, während derselbe bei Anwendung von Kalkspat für gewöhnlich blau ist. In letzterem Falle zeigt er jedoch häufig keine reine Farbe, meistens wohl infolge einer mehr oder weniger weitgehenden Oxydation. Das durch Aragonit erzeugte Reaktionsprodukt bleibt in der Flüssigkeit suspendiert, bei Kalkspat setzt es sich dagegen am Boden und an den Wänden der Kochflasche sehr fest an. Der Grund dieses

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

verschiedenen Verhaltens ist wohl darin zu suchen, dass bei Anwendung von Aragonit die Umsetzung sehr schnell unter starker Kohlensäureentwicklung erfolgt, während sich bei Verwendung von Kalkspat das basische Kobaltkarbonat erst allmählich ausscheidet. Diese langsame Bildung ist ohne Zweifel auch die Ursache, warum sich die durch Kalkspat erzeugten Niederschläge viel leichter oxydieren, während die durch Aragonit hervorgerufenen eine viel geringere Neigung hierzu besitzen. Infolgedessen zeigen auch die durch Aragonit erzeugten Niederschläge eine viel gleichmässigere Zusammensetzung als dies bei Kalkspat der Fall ist, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

No. des Versuchs	Gehalt der Lösung an $Co(NO_3)_2 + CH_2O$	Dauer des Versuchs in Stunden	Farbe des gebildeten Niederschlags	$CO_3 : Co$	
1.	5 %	8	lila	1 : 2,8	Aragonit
2.	5 %	8	bläulichviolett	1 : 4,5	Kalkspat
3.	10 %	4	lila	1 : 2,5	Aragonit
3a.	10 %	4	lila	1 : 2,5	Aragonit
4.	10 %	4	blau	1 : 3,6	Kalkspat
4a.	10 %	4	blau	1 : 3,7	Kalkspat
5.	15 %	4	lila (gelblich)	1 : 2,6	Aragonit
5a.	15 %	4	lila	1 : 2,3	Aragonit
6.	15 %	4	grünlichblau	1 : 7,1	Kalkspat
7.	20 %	4	lila	1 : 2,8	Aragonit
8.	20 %	4	blau	1 : 4,3	Kalkspat
8a.	20 %	4	grünblau	1 : 6,2	Kalkspat
9.	30 %	15	gelblich	1 : 6,2	Kalkspat

Wie die vorstehende Zusammenstellung erkennen lässt, ist das durch Aragonit gefällte Karbonat unter allen Umständen weniger basisch als das durch Kalkspat erzeugte.

Bei Anwendung von Aragonit schwankt das Verhältnis von $CO_3 : Co$ zwischen 1 : 2,3 und 1 : 2,8.

Man darf wohl das mittlere Verhältnis 1 : 2,5 als das richtige ansehen und die Abweichungen davon als Versuchsfehler betrachten, bedingt durch nicht ganz vollständige Umsetzung des kohlensauren Kalkes oder durch beginnende Oxydation des gebildeten Niederschlags. Unter dieser Voraussetzung würde somit der durch Aragonit in einer Kobaltnitratlösung erzeugte lilafarbene Niederschlag die Zusammensetzung $2CoCO_3 + 3Co(OH)_2$ besitzen. Vergleichen

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

wir nun die beiden auf das Verhältnis $CoCO_3 : Co(OH)_2 = 2 : 3$ am besten stimmenden Versuche 3 und 3a mit dieser Formel, so ergibt sich folgendes:

Rechnet man bei Versuch 3 nach Abzug des vorhandenen Calciumkarbonates die gefundene Kohlensäuremenge auf Kobaltkarbonat und das dann noch bleibende Kobalt auf Kobalthydroxydul um, so erhält man

$CoCO_3$	46,1 %
$Co(OH)_2$	53,7 %
	99,8 %,

berechnet für: $2CoCO_3 + 3Co(OH)_2$

$CoCO_3$	46,0 %
$Co(OH)_2$	54,0 %
	100,0 %.

Führt man die gleiche Rechnung für 3a aus, so ergibt sich

$CoCO_3$	45,0 %
$Co(OH)_2$	51,6 %
H_2O	3,4 %
	100,0 %,

berechnet für: $2CoCO_3 + 3Co(CH)_2 + H_2O$

$CoCO_3$	44,5 %
$Co(OH)_2$	52,1 %
H_2O	3,4 %
	100,0 %.

Die Verbindung $2CoCO_3 + 3Co(OH)_2 + H_2O$ ist bereits von Setterberg[1], Winkelblech[2], Beetz[3] und Rose[4] auf verschiedene Weise dargestellt worden. Wie aus obenstehenden Analysen hervorgeht, verliert sie bei 80—85° getrocknet noch kein Wasser, wohl aber, entgegen den Angaben von Rose, bei 95°.

[1] J. Setterberg, Untersuchung über die Zusammensetzung einiger kohlensaurer Salze. Poggendorffs Annalen Bd. 19 (1829) S. 55.

[2] C. Winkelblech, Ueber die Kobaltoxyde. Liebigs Annalen Bd. 13 (1835) S. 148.

[3] W. Beetz, Ueber die Oxyde des Kobalts und einige Verbindungen derselben. Poggendorffs Annalen Bd. 61 (1844) S. 500.

[4] H. Rose, Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen. 5. Ueber die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit dem Kobaltoxyd. Poggendorffs Annalen Bd. 84 (1851) S. 547.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Für die Ermittlung der Zusammensetzung des durch Kalkspat erzeugten blauen Niederschlags können nur die Versuche 2, 4, 4a und 8 in Betracht kommen, da nur bei diesen keine oder nur eine geringfügige Oxydation eingetreten ist. Das Verhältnis $CO_3 : Co$ schwankt bei diesen Versuchen zwischen 1 : 3,6 und 1 : 4,5. Nimmt man auch hier wieder das Mittel 1 : 4 als richtig an, so ergibt sich für den blauen Niederschlag die Formel $CoCO_3 + 3\,Co(OH)_2$. Berechnet man für die erwähnten vier Versuche die prozentische Zusammensetzung, so findet man

	2	4	4a	8
$CoCO_3$	25,7 %	32,0 %	31,3 %	27,7 %
$Co(OH)_2$	69,8 %	65,8 %	65,8 %	70,7 %
H_2O	4,5 %	2,2 %	2,9 %	1,6 %
	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %.

Die Formel $CoCO_3 + 3\,Co(OH)_2$ würde erfordern

$CoCO_3$	29,9 %
$Co(OH)_2$	70,1 %
	100,0 %.

Die Formel $CoCO_3 + 3\,Co(OH)_2 + H_2O$ würde erfordern

$CoCO_3$	28,6 %
$Co(OH)_2$	67,1 %
H_2O	4,3 %
	100,0 %.

Wie man sieht, kommt nur bei 2 die Wassermenge der für die letzte Formel erforderlichen nahe. Da es aber auch bei diesem Versuch zweifelhaft bleiben muss, wieviel Wasser auf Rechnung des Oxyds zu setzen ist, so empfiehlt es sich, von dem Wassergehalt ganz abzusehen.

Rechnet man die Zahlen auf wasserfreie Substanz um, so erhält man

	2	4	4a	8
$CoCO_3$	26,9 %	32,7 %	32,3 %	28,1 %
$Co(OH)_2$	73,1 %	67,3 %	67,7 %	71,9 %
	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %.

Auch so ist die Uebereinstimmung weder untereinander noch mit der theoretischen Rechnung sehr gross.

Nimmt man jedoch aus allen vier Versuchen das Mittel, was ja allerdings bei den grossen Unterschieden der einzelnen Versuche

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

etwas gewagt, aber unter den vorliegenden Umständen vielleicht doch erlaubt ist, so ergibt sich

$$CoCO_3 \quad 30{,}0\,\%$$
$$Co(OH)_2 \quad 70{,}0\,\%$$

also nahezu die für die Formel $CoCO_3 + 3Co(OH)_2$ berechneten Werte.

Diese Formel dürfte daher wohl aller Wahrscheinlichkeit nach der wahren Zusammensetzung des durch Kalkspat in Kobaltnitratlösungen erzeugten blauen Niederschlages am besten entsprechen.

Ein basisches Karbonat von dieser Zusammensetzung ist bereits von Beetz[1] dargestellt worden.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, zeigte sich bei Anwendung verdünnterer Lösungen eine Abweichung von den früheren Beobachtungen insofern, als Kalkspat damit keinen blauen, sondern ebenfalls einen violetten Niederschlag lieferte.

Es lag nun die Vermutung nahe, dass diese Abweichung ihren Grund in der Zusammensetzung des verwendeten Kalkspats habe. Die Analyse ergab jedoch, dass dieser, abgesehen von einer Spur Eisen, vollkommen frei von fremden Beimischungen war. Dass geringe Mengen von Eisen keine wesentliche Farbenveränderung hervorrufen können, zeigte ein Versuch, bei dem einem an und für sich blaue Niederschläge liefernden Kalkspatpulver etwa 1 % Eisenspat beigemengt wurde; der von dieser Mischung in Kobaltnitratlösung erzeugte Niederschlag besass dieselbe blaue Farbe wie der durch reinen Kalkspat gebildete.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, die Ursache des abweichenden Verhaltens aufzufinden, blieb schliesslich nur noch ein etwaiger Unterschied in der Korngrösse übrig. Die mikroskopische Untersuchung ergab nun auch, dass das früher benutzte Kalkspatpulver eine durchschnittliche Korngrösse von 10—40 μ besass, während sie bei dem zu den jetzigen Versuchen angewandten zwischen 1—20 μ schwankte. Wenn der Kalkspat nicht so fein zerrieben wurde, entstanden jetzt ebenfalls auch in verdünnten Kobaltnitratlösungen blaue Niederschläge.

Von diesem Pulver wurde eine grössere Menge hergestellt und damit die folgenden Versuche ausgeführt.

---

[1] Poggendorffs Annalen Bd. 61 S. 500.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Versuch 10.

1 g mässig fein zerriebener Kalkspat wurde in 300 ccm siedendem Wasser aufgeschlämmt und mit 75 ccm heisser $^1/_5$-molekularer Kobaltnitratlösung versetzt. Nach zweistündigem Kochen hatte der Niederschlag eine tiefblaue Farbe angenommen.

0,2378 g Sbst. (bei 80° getrocknet):

0,0510 g CO_2 = 29,2 % CO_3
0,2378 g $CoSO_4$ = 38,1 % Co
0,0474 g CaO = 14,3 % Ca.
$CO_3 : Co = 1 : 4,9$.

Versuch 11.

Der gleiche Versuch wurde wiederholt, jedoch wurde diesmal 4 Stunden lang gekocht. Der Niederschlag war ebenfalls blau gefärbt.

0,2207 g Sbst. (bei 80° getrocknet):

0,0440 g CO_2 = 27,2 % CO_3
0,2453 g $CoSO_4$ = 42,3 % CO
0,0371 g CaO = 12,0 % Ca.
$CO_3 : Ca = 1 : 4,7$.

0,1742 g Sbst. (lufttrocken):

0,0341 g CO_2 = 26,7 % CO_3
0,1854 g $CoSO_4$ = 40,5 % Co
0,0292 g CaO = 12,0 % Ca.
$CO_3 : Co = 1 : 4,7$.

Aus den beiden vorstehenden Analysen ergibt sich, dass beim Trocknen lediglich Wasser weggeht, das Verhältnis $CO_3 : Co$ aber nicht geändert wird.

Versuch 12.

Die gleichen Mengen Kalkspat und Kobaltnitratlösung wie bei Versuch 10 wurden 6 Stunden gekocht. Der Niederschlag war graublau gefärbt.

0,2102 g Sbst. (lufttrocken):

0,0342 g CO_2 = 22,2 % CO_3
0,0878 g Co = 41,8 % Co
0,0317 g CaO = 10,8 % Ca.
$CO_3 : Co = 1 : 7,0$.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Versuch 13.

Der gleiche Versuch wurde nochmals wiederholt, aber 8 Stunden lang fortgesetzt. In den ersten Stunden zeigte der Niederschlag die gewöhnliche blaue Farbe, allmählich ging diese jedoch immer mehr in rotviolett über.

0,1875 g Sbst. (lufttrocken):

0,0192 g CO_2 = 14,0 % CO_3,

0,1902 g Sbst. (lufttrocken):

0,0982 g Co = 51,6 % Co
0,0177 g CaO = 6,7 % Ca.
$CO_3 : Co = 1 : 13,1$.

Versuch 14.

Derselbe Kalkspat, der zu den vorhergehenden Versuchen benutzt worden war, wurde ganz fein gerieben und 1 g davon mit 375 ccm $^1/_{25}$-molekularer Kobaltnitratlösung 4 Stunden gekocht. Der Niederschlag besass nun die schon früher erwähnte lila Färbung, die von der Farbe des durch Aragonit erzeugten Niederschlags kaum verschieden war.

0,2559 g Sbst. (bei 80° getrocknet):

0,0364 g CO_2 = 19,4 % CO_3
0,3804 g $CoSO_4$ = 56,6 % Co
0,0009 g CaO = 0,3 % Ca.
$CO_3 : Co = 1 : 3,0$.

Versuch 14a.

Der gleiche Versuch wurde wiederholt. Der Niederschlag zeigte dieselbe lila Farbe.

0,2524 g Sbst. (bei 80° getrocknet):

0,0380 g CO = 20,5 % CO_3
0,3684 g $CoSO_4$ = 55,6 % Co
0,0034 g CaO = 1,0 % Ca.
$CO_3 : Co = 1 : 3,0$.

Versuch 15.

1 g sehr fein zerriebener Aragonit wurde wie bei Versuch 14 behandelt. Der Niederschlag besass die gleiche lila Farbe wie sonst:

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

0,2567 g Sbst. (bei 80° getrocknet):

0,0384 g CO_2 = 20,4 % CO_3
0,3781 g $CoSO_4$ = 56,1 % Co
0,0006 g CaO = 0,2 % Ca.
$CO_3 : Co = 1 : 2{,}8$.

Versuch 16.

Derselbe Versuch wurde wiederholt, jedoch wurde 8 Stunden lang gekocht. Der Niederschlag hatte das gleiche Aussehen wie bei den vorhergehenden Versuchen.

0,2045 g Sbst. (lufttrocken):

0,0292 g CO_2 = 19,5 % CO_3,

0,1944 g Sbst. (lufttrocken):

0,1041 g Co = 53,6 % Co
0,0012 g CaO = 0,4 % Ca.
$CO_3 : Co = 1 : 2{,}9$.

Der Uebersichtlichkeit wegen folgen hier die Ergebnisse der Versuche 10—16 in einer Tabelle zusammengestellt.

No. des Versuchs	Stärke der Kobaltnitratlösung	Dauer des Versuchs in Stunden	Farbe des Niederschlags	$CO_3 : Co$		
10.	1/25 molek.	2	blau	1 : 4,9	Kalkspat,	mittelfein
11a.	„	4	blau	1 : 4,7	„	„
11b.	„	4	blau	1 : 4,7	„	„
12.	„	6	graublau	1 : 7,0	„	„
13.	„	8	rotviolett	1 : 13,1	„	„
14.	„	4	lila	1 : 3,0	„	sehr fein
14a.	„	4	lila	1 : 3,0	„	„ „
15.	„	4	lila	1 : 2,8	Aragonit	„ „
16.	„	8	lila	1 : 2,9	„	„ „

Wie man sieht, liefert sehr fein zerriebener Kalkspat mit verdünnten Kobaltnitratlösungen Niederschläge von demselben Aussehen und derselben Zusammensetzung wie Aragonit.

Da das Verhältnis $CO_3 : Co$ annähernd wie 1 : 3 ist, so entspricht ihre Zusammensetzung wohl der Formel $CoCO_3 + 2Co(OH)_2$.

Ein basisches Kobaltkarbonat von dieser Zusammensetzung entsteht nach ROSE[1], wenn die Verbindung $2CoCO_3 + 3Co(OH)_2$

[1] Poggendorffs Annalen Bd. 84, S. 547.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

längere Zeit mit einer grösseren Menge Wasser gekocht wird. Ob die durch mittelfeines Kalkspatpulver erzeugten Niederschläge einheitliche Verbindungen sind, oder ob sie nicht vielmehr Gemische der blauen Verbindung $CoCO_3 + 3\,Co(OH)_2$ mit Kobalthydroxydul sind, muss einstweilen dahingestellt bleiben. Letzteres ist wohl wahrscheinlicher, da bei längerer Dauer des Versuchs mit zunehmender Basizität die Farbe immer mehr in violett übergeht. Demgegenüber zeigt der durch Aragonit entstehende Niederschlag eine bemerkenswerte Beständigkeit.

In gleicher Weise wie mit Kobaltnitrat wurden auch einige Versuche mit Kobaltchlorürlösungen angestellt.

Versuch 17.

1 g sehr fein zerriebener Aragonit wurde mit 375 ccm $^1/_{25}$-molekularer Kobaltchlorürlösung 4 Stunden gekocht. Der entstandene Niederschlag war lila gefärbt.

0,1885 g Sbst. (lufttrocken):

0,0305 g CO_2 = 22,1 % CO_3
0,2650 g $CoSO_4$ = 53,5 % Co.

0,1775 g Sbst. (lufttrocken):

0,0097 g $AgCl$ = 1,4 % Cl.

$CO_3 : Co : Cl = 1 : 2{,}5 : 0{,}1$.

Versuch 18.

1 g sehr fein zerriebener Kalkspat wurde wie beim vorigen Versuch mit Kobaltchlorürlösung gekocht.

Der Niederschlag war anfangs rotviolett gefärbt, die Farbe ging aber bei längerem Kochen immer mehr in blau über.

0,1882 g Sbst. (lufttrocken):

0,0266 g CO_2 = 19,3 % CO_3
0,1006 g Co = 53,5 % Co
0,0046 g CaO = 1,8 % Ca.

0,1852 g Sbst. (lufttrocken):

0,0122 g $AgCl$ = 1,6 % Cl.

$CO_3 : Co : Ca = 1 : 2{,}8 : 0{,}1 : 0{,}1$.

Versuch 19.

Derselbe Versuch wurde mit 1 g mässig fein zerriebenem Kalkspat wiederholt. Der Niederschlag zeigte von Anfang an eine blaue Farbe.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

0,1886 g Sbst. (lufttrocken):
0,0232 g CO_2 = 16,8% CO_3
0,2461 g $CoSO_4$ = 49,7% Co
0,0132 g CaO = 5,0% Ca.

0,1756 g Sbst. (lufttrocken):
0,0054 g $AgCl$ = 0,8% Cl.

$CO_3 : Co : Ca : Cl = 1 : 3,0 : 0,5 : 0,1$.

Versuch 20.

1 g sehr fein zerriebener Aragonit wurde mit 375 ccm $^1/_5$-molekularer Kobaltchlorürlösung 8 Stunden gekocht. Die Farbe des Niederschlags war anfangs lila, ging aber nach längerem Kochen immer mehr in rot über.

0,1986 g Sbst. (lufttrocken):
0,0096 g CO_2 = 6,6% CO_3
0,1124 g Co = 56,6% Co
0,0015 g CaO = 0,5% Ca.

0,1434 g Sbst. (lufttrocken):
0,0720 g $AgCl$ = 12,4% Cl.

$CO_3 : Co : Ca : Cl = 1 : 8,7 : 0,1 : 3,2$.

Versuch 21.

1 g sehr fein zerriebener Kalkspat wurde wie der Aragonit beim vorhergehenden Versuch behandelt. Der Niederschlag war anfangs lila gefärbt, nach längerer Zeit ging die Farbe zunächst in blau über, dann aber bei weiterem Kochen allmählich in rot, so dass der Niederschlag zuletzt dieselbe rote Farbe besass wie beim vorigen Versuch.

0,2053 g Sbst. (lufttrocken):
0,0043 g CO_2 = 2,9% CO_3
0,1187 g Co = 57,8% Co.

0,1553 g Sbst. (lufttrocken):
0,1009 g $AgCl$ = 16,1% Cl.

$CO_3 : Co : Cl = 1 : 20,6 : 9,5$.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich bei kürzerer Reaktionsdauer Kobaltchlorürlösungen im wesentlichen wie Kobaltnitratlösungen verhalten. Bei längerem Kochen bilden sich jedoch, wie die Versuche 20 und 21 zeigen, beträchtliche Mengen von basischem Kobaltchlorür. Nimmt man an, dass das vorhandene Cal-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

cium als unzersetztes Karbonat zugegen ist, sowie ferner, dass der Rest der Kohlensäure in Form des basischen Karbonates $2CoCO_3 + 3Co(OH)_2 + H_2O$ anwesend ist, so erhält man für die Zusammensetzung der Niederschläge folgende Zahlen:

	20	21
$CaCO_3$	1,4 %	—
$2CoCO_3 + 3Co(OH)_2 + H_2O$	26,5 %	13,1 %
basisches Chlorür	72,1 %	86,9 %;

für das basische Kobaltchlorür aber ergibt sich der Gehalt an Kobalt und Chlor zu:

	20	21
Co	58,7 %	58,5 %
Cl	17,2 %	18,5 %.

Ein Chlorür von der Formel $CoCl_2 + 3Co(OH)_2 + 5H_2O$ würde erfordern:

Co	58,9 %
Cl	17,7 %.

Wie man sieht, stimmt der Kobaltgehalt mit dem berechneten sehr gut überein, während die beiden Chlorbestimmungen zwar grössere Abweichungen zeigen, im Mittel aber auch dem theoretischen Wert nahe kommen.

Ausser den im vorhergehenden beschriebenen Versuchen mit Kobaltnitrat und Kobaltchlorür wurden noch eine grössere Zahl mit Kobaltsulfatlösungen angestellt.

Bei der Einwirkung von Kalkspat auf Kobaltsulfatlösungen erhält man unter allen Umständen einen blauen Niederschlag, unabhängig von dem Feinheitsgrad des angewandten Kalkspatpulvers und von der Stärke der Lösung.

Aragonit erzeugt zuerst wie bei Kobaltnitrat einen lilafarbenen Niederschlag, der aber nach kurzer Zeit, etwa nach 10—20 Minuten langem Kochen, in blau übergeht und zuletzt dieselbe reinblaue Farbe zeigt wie das durch Kalkspat entstandene Produkt.

Diese blauen Niederschläge enthielten immer mehrere Prozent Schwefelsäure, die auch durch wochenlang fortgesetztes Auswaschen nicht zu entfernen war. Daneben waren je nach dem Grade der Umsetzung wechselnde Mengen von Calcium vorhanden.

Obgleich sämtliche Niederschläge analysiert wurden, sehen wir doch von der Wiedergabe der Analysenresultate, sowie auch von

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

der näheren Beschreibung der Versuchsbedingungen hier ab, da aus denselben auf keine Weise ein sicheres Ergebnis zu gewinnen war. Es handelt sich um wechselnde Gemische von basischem Kobaltkarbonat, basischem Kobaltsulfat, Gips und Calciumkarbonat, über deren Bindungsverhältnisse die Analyse allein nichts aussagen kann.

Fassen wir zum Schluss das Gesamtresultat der vorstehend beschriebenen Versuche nochmals kurz zusammen, so ergibt sich aus ihnen folgendes.

Der beim Kochen von fein zerriebenem Aragonit mit konzentrierteren Lösungen von Kobaltnitrat entstehende lilafarbene Niederschlag hat die Zusammensetzung $2\,CoCO_3 + 3\,Co(OH)_2 + H_2O$. Beim Erhitzen auf 80—85° bleibt er unverändert, bei 95° verliert er jedoch ein Molekül Wasser.

Dem unter gleichen Umständen durch Kalkspat in Kobaltnitratlösungen erzeugten blauen Niederschlag kommt wahrscheinlich die Formel $CoCO_3 + 3\,Co(OH)_2$ zu.

Bei Anwendung verdünnterer Lösungen von Kobaltnitrat erhält man mit Aragonit einen lilafarbenen Niederschlag von der Zusammensetzung $CoCO_3 + 2\,Co(OH)_2$. Kalkspat gibt unter denselben Verhältnissen einen Niederschlag von gleicher Farbe und Zusammensetzung, wenn er sehr fein zerrieben angewendet wird. Andernfalls entstehen wahrscheinlich Mischungen des oben erwähnten blauen basischen Kobaltkarbonates mit mehr oder weniger Kobalthydroxydul.

Die durch Aragonit gebildeten Niederschläge sind oxydierenden Einflüssen gegenüber wesentlich beständiger als die durch Kalkspat erzeugten.

Lösungen von Kobaltchlorür verhalten sich im wesentlichen wie das Nitrat. Die entstehenden Niederschläge enthalten jedoch stets Chlor. Bei längerer Einwirkung nimmt die Menge des letzteren zu, indem sich wahrscheinlich ein basisches Kobaltchlorür von der Formel $CoCl_2 + 3\,Co(OH)_2 + 5\,H_2O$ bildet.

Kobaltsulfatlösungen geben mit Kalkspat einen blauen, mit Aragonit anfangs einen lilagefärbten Niederschlag, der aber bei weiterem Kochen sehr bald ebenfalls blau wird. Da die Niederschläge immer beträchtliche Mengen Schwefelsäure enthielten, konnte eine Formel für ihre Zusammensetzung nicht abgeleitet werden.

Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Laborat. (Abt. d. phil. Fak.).

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau

Jahr/Year: 1907

Band/Volume: 15

Autor(en)/Author(s): Meigen Johann Wilhelm

Artikel/Article: Beiträge zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes III. 55-74