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

Beiträge zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes II.

Von

W. Meigen.

Vor einiger Zeit teilte ich eine grössere Zahl von Versuchen mit[1], die sich mit der Fällung von kohlensaurem Kalk, sowie mit dem Verhalten der beiden Formen desselben, Aragonit und Kalkspat, zu Lösungen einer Reihe von Salzen der Schwermetalle beschäftigten. Diese Untersuchungen habe ich in Gemeinschaft mit Herrn E. Werner[2] fortgesetzt und gebe nachstehend unsere weiteren Resultate.

I. Die Fällung von kohlensaurem Kalk.

Die früher mitgeteilten Versuche über die Fällung von Chlorcalciumlösungen mit neutralem und doppeltkohlensaurem Natron, sowie mit kohlensaurem Ammonium hatten ergeben, dass entgegen den bisherigen Angaben Aragonit auch in der Kälte gebildet werden kann, allerdings nur in einer von der gewöhnlichen etwas abweichenden Ausbildungsweise[3]. Da es nicht ausgeschlossen erschien, dass die Natur der angewandten Salze von Einfluss auf die Beschaffenheit des Niederschlags sei, so haben wir zur Ergänzung die gleichen

[1] W. Meigen, Beiträge zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes. Diese Berichte Bd. 13 (1902) S. 40.

[2] E. Werner, Beiträge zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes. Inauguraldissertation. Freiburg i. Br. 1903.

[3] Mit Untersuchungen über die Natur des in der Kälte entstehenden „kugelförmigen" Aragonits und seine etwaige Zugehörigkeit zum Ktypeit bin ich zurzeit noch beschäftigt.

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

Versuche mit Lösungen von Calciumnitrat und Calciumsulfat ausgeführt und als Fällungsmittel auch noch Kaliumkarbonat in den Kreis unserer Versuche miteinbezogen.

Aehnliche Versuche sind inzwischen auch von anderer Seite angestellt worden[1]. Da hierbei jedoch meist ganz andere Zwecke verfolgt wurden, auf die ich in einer späteren Mitteilung näher einzugehen beabsichtige, kann ich mir dies wohl für jetzt ersparen. Erwähnt seien nur die ganz vorzüglichen Abbildungen der Fällungsformen des Calciumkarbonats in der angeführten Arbeit von Biedermann, die mit den von mir beobachteten durchaus übereinstimmen.

1. Versuche mit Calciumnitrat.

A. Fällungen mit neutralem kohlensaurem Natron.

Die Lösung von Calciumnitrat enthielt 400 g $Ca(NO_3)_2 + 4\,H_2O$ im Liter, die Natriumkarbonatlösung 150 g wasserfreies Na_2CO_3. 50 ccm Calciumnitratlösung erfordern 60 ccm Natriumkarbonatlösung zur vollständigen Ausfällung. Die Fällungen wurden in der früher beschriebenen Weise[2] ausgeführt, bei einem Ueberschuss an Calciumsalz also die Lösung des Alkalikarbonates in die Calciumsalzlösung, bei einem Ueberschuss an Alkalisalz aber umgekehrt die Calciumsalzlösung in die Alkalikarbonatlösung gegossen. Bei den Versuchen mit überschüssigem Natriumkarbonat wurden zu 75 ccm der Lösung desselben 50 ccm Calciumnitratlösung gegeben; bei einem Ueberschuss an Calciumnitrat wurden dagegen 50 ccm der Lösung des letzteren mit 50 ccm Natriumkarbonatlösung versetzt. Bei den Versuchen mit verdünnten Lösungen wurden die gleichen Mengen angewandt, aber beide vor dem Zusammengiessen auf je 250 ccm verdünnt. Bei den in der Hitze ausgeführten Versuchen wurden beide Lösungen zuvor für sich zum Sieden erhitzt.

[1] W. Biedermann, Ueber die Bedeutung von Kristallisationsprozessen bei der Bildung der Skelette wirbelloser Tiere, namentlich der Molluskenschalen. Ztschr. für allgemeine Physiologie Bd. 1 (1902), 154. — G. Quincke, Ueber unsichtbare Flüssigkeitsschichten und die Oberflächenspannung flüssiger Niederschläge bei Niederschlagmembranen, Zellen, Kolloiden und Gallerten. Annalen der Physik, 4. Folge, Bd. 7 (1902), 631 und 701. — 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 Jahrb. für Mineralogie usw., 16. Beilageband S. 495.

[2] Meigen a. a. O. S. 49.

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

Versuch 1.

(Ueberschuss an kohlensaurem Natron; konzentrierte, kalte Lösung.)

Es bildete sich sogleich eine klare Gallerte, die im Laufe weniger Minuten undurchsichtig wurde. Nach einer Stunde war der Niederschlag etwa zur Hälfte noch amorph, zur Hälfte bestand er aus Sphärokristallen von Aragonit neben wenigen Kalkspatrhomboedern. Nach 2 Stunden war der Niederschlag ganz kristallinisch geworden und bestand jetzt fast nur aus Aragonitkugeln und wenigen Rhomboedern. Nach 24 Stunden war noch keine wesentliche Aenderung sichtbar, nach 2 Tagen waren jedoch die meisten Kugeln in rundliche Kalkspataggregate übergegangen; einzelne Kugeln waren aber noch nach 13 Tagen vorhanden und liessen sich durch Kochen des Niederschlags mit Kobaltnitratlösung leicht als Aragonit nachweisen.

Versuch 2.

(Ueberschuss an kohlensaurem Natron; verdünnte, kalte Lösung.)

Der Niederschlag war auch hier anfangs ganz amorph. Nach einer Viertelstunde zeigte sich beginnende Kristallisation, aber auch nach 2 Stunden war ein Teil immer noch amorph. Im übrigen waren jetzt etwa gleichviel Aragonitkugeln und meist vielfach verzwillingte Kalkspatrhomboeder vorhanden. Nach 2 Tagen waren die meisten Kugeln noch erhalten, einzelne auch noch nach 13 Tagen, während die Hauptmenge sich in Kalkspat umgelagert hatte.

Versuch 3.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; konzentrierte, kalte Lösung.)

Die anfangs klare Gallertmasse trübte sich rasch, erwies sich aber nach 5 Minuten noch als völlig amorph. Erst nach 3 Stunden war der Niederschlag ganz kristallinisch geworden. Er bestand nun fast ausschliesslich aus Aragonitkugeln und Aggregaten solcher. Nach 3 Tagen war ein Teil in Rhomboeder übergegangen, aber erst nach 5 Tagen war die Umwandlung in Kalkspat vollendet.

Versuch 4.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; verdünnte, kalte Lösung.)

Es entstand zunächst eine milchige Trübung, die sich unter dem Mikroskop als aus amorphen Flocken bestehend erwies. Nach 3 Stunden zeigten sich zahlreiche kleine Aragonitkugeln, daneben waren in etwas geringerer Zahl verzwillingte Kalkspatrhomboeder

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

zu bemerken. Während nach 3 Tagen noch Aragonit nachgewiesen werden konnte, war nach 5 Tagen alles in Kalkspat übergegangen.

Versuch 5.

(Ueberschuss an Natriumkarbonat; konzentrierte, heisse Lösung.)

Der Niederschlag bestand anfangs aus amorphen bräunlichen Flocken, wurde aber in wenigen Augenblicken weiss und kristallinisch. Neben den fast ausschliesslich vorhandenen Aragonitnadeln zeigten sich nur wenige unregelmässig ausgebildete Kalkspatrhomboeder. Nach 5 Tagen hatte sich der Aragonit vollständig in Kalkspat umgelagert.

Versuch 6.

(Ueberschuss an Natriumkarbonat; verdünnte, heisse Lösung.)

Der zunächst amorphe Niederschlag wurde sehr schnell kristallinisch und bestand nun aus langen Aragonitnadeln neben sechsstrahligen Sternen[1]; Rhomboeder waren nur sehr wenige zu bemerken. Nach 4 Monaten waren die Nadeln im wesentlichen noch unverändert und gaben auch noch immer die Aragonitreaktion.

Versuch 7.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; konzentrierte, heisse Lösung.)

Es fiel ein gallertiger, durchscheinender Niederschlag, der jedoch rasch undurchsichtig und kristallinisch wurde. Nach einer Viertelstunde war diese Umwandlung beendet. Der Niederschlag bestand jetzt hauptsächlich aus Aragonitnadeln neben wenigen Kalkspatrhomboedern. Nach 3 Tagen hatten sich fast alle Nadeln in Rhomboeder umgelagert.

Versuch 8.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; verdünnte, heisse Lösung.)

Es entstand zunächst eine weisse, milchige Trübung. Nach 10 Minuten war der Niederschlag kristallinisch geworden und bestand nun fast nur aus Aragonitnadeln und nur verhältnismässig wenigen Kalkspatrhomboedern. Nach 4 Monaten war er im wesentlichen noch unverändert.

B. Fällungen mit doppeltkohlensaurem Natron.

Die Natriumbikarbonatlösung enthielt 75 g $NaHCO_3$ im Liter; die Calciumnitratlösung war die gleiche wie bei den vorhergehenden

[1] Meigen a. a. O. S. 62, Fig. 6.

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

Versuchen. 50 ccm der letzteren erfordern zur vollständigen Fällung 190 ccm Natriumbikarbonatlösung. Bei den Versuchen mit überschüssigem Natriumbikarbonat wurden 100 ccm der Lösung desselben mit 25 ccm Calciumnitratlösung versetzt; bei einem Ueberschuss an Calciumnitrat wurden dagegen zu 50 ccm seiner Lösung 75 ccm Natriumbikarbonatlösung gegeben. Bei den Versuchen mit verdünnten Lösungen wurden die gleichen Mengen jeweils auf 250 ccm verdünnt. Bei den Versuchen mit heissen Lösungen wurde die Calciumnitratlösung zum Sieden, die Natriumbikarbonatlösung dagegen zur Vermeidung einer erheblicheren Zersetzung nur auf 90—95° erhitzt.

Versuch 9.

(Ueberschuss an Natriumbikarbonat; konzentrierte, kalte Lösung.)

Der anfangs amorphe Niederschlag wurde sehr schnell kristallinisch und bestand fast ausschliesslich aus Aragonitkugeln neben nur wenigen Kalkspatrhomboedern. Nach 24 Stunden hatten sich die Kugeln in Kalkspat umgewandelt.

Versuch 10.

(Ueberschuss an Natriumbikarbonat; verdünnte, kalte Lösung.)

Der zunächst amorphe Niederschlag wurde in einer halben Stunde kristallinisch und bestand ausschliesslich aus scharf ausgebildeten Kalkspatrhomboedern.

Versuch 11.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; konzentrierte, kalte Lösung.)

Der anfangs völlig amorphe Niederschlag bestand nach einer halben Stunde nur aus Aragonitkugeln, die aber bereits nach weiteren 5 Stunden vollständig in Kalkspat übergegangen waren.

Versuch 12.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; verdünnte, kalte Lösung.)

Der ursprünglich amorphe Niederschlag ging innerhalb einer halben Stunde in Kalkspat über.

Versuch 13.

(Ueberschuss an Natriumbikarbonat; konzentrierte, heisse Lösung.)

Der Niederschlag bestand fast nur aus Aragonitnadeln neben wenigen Kalkspatrhomboedern. Die Nadeln gingen allmählich in Kalkspat über. Diese Umwandlung war nach 3 Monaten beendet.

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

Versuch 14.

(Ueberschuss an Natriumbikarbonat; verdünnte, heisse Lösung.)

Der Niederschlag bestand neben wenigen Kalkspatrhomboedern fast nur aus vielfach verzweigten Aragonitnadeln. Nach 3 Monaten waren diese teilweise noch vorhanden, die Hauptmenge war jedoch in Kalkspat übergegangen.

Versuch 15.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; konzentrierte, heisse Lösung.)

Der unter starker Kohlensäureentwicklung ausfallende Niederschlag bestand teils aus Kalkspatrhomboedern, teils aus Aragonitnadeln, die grösstenteils zu strahligen Gebilden miteinander verwachsen waren. Nach 18 Tagen war der Niederschlag noch unverändert.

Versuch 16.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; verdünnte, heisse Lösung.)

Der Niederschlag bestand neben wenigen Rhomboedern aus meist vielfach verzweigten Aragonitnadeln. Nach 18 Tagen war er noch unverändert.

C. Fällungen mit Ammoniumkarbonat.

Die Ammoniumkarbonatlösung enthielt 150 g Ammoniumkarbonat (sog. anderthalbfaches) im Liter. 50 ccm Calciumnitratlösung entsprachen 59 ccm Ammoniumkarbonatlösung. Bei den Versuchen mit überschüssigem Ammoniumkarbonat wurden 60 ccm seiner Lösung mit 25 ccm Calciumnitratlösung versetzt; bei den Versuchen mit überschüssigem Calciumnitrat wurden zu 50 ccm der Lösung desselben 25 ccm Ammoniumkarbonatlösug gegeben. Bei den Versuchen mit verdünnten Lösungen wurden die gleichen Mengen auf 250 ccm verdünnt. Bei den in der Hitze ausgeführten Versuchen wurde die Calciumnitratlösung zum Sieden erhitzt, die Ammoniumkarbonatlösung dagegen zur Vermeidung einer weitergehenden Zersetzung nur auf 70—75° erwärmt.

a) Fällungen ohne Ammoniakzusatz.

Versuch 17.

(Ueberschuss an Ammoniumkarbonat; konzentrierte, kalte Lösung.)

Unter schwacher Kohlensäureentwicklung fiel ein weisser, amorpher Niederschlag. Die Kohlensäureentwicklung wurde allmählich etwas stärker und hielt längere Zeit an. Nach 10 Minuten war

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

der Niederschlag kristallinisch geworden. Er bestand nur aus Aragonitkugeln, die sich aber schon nach 6 Stunden in Kalkspat umgelagert hatten.

Versuch 18.

(Ueberschuss an Ammoniumkarbonat; verdünnte, kalte Lösung.)

Es fiel ein amorpher Niederschlag, der in etwa 10 Minuten ohne bemerkbare Kohlensäureentwicklung kristallinisch wurde und der Hauptsache nach aus rhomboedrischen Wachstumsformen bestand. Daneben zeigten sich einzelne Aragonitkugeln, die nach 6 Stunden ebenfalls in Kalkspat übergegangen waren.

Versuch 19.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; konzentrierte, kalte Lösung.)

Unter mässiger Kohlensäureentwicklung fiel ein amorpher Niederschlag, der sich innerhalb einiger Minuten in Aragonitkugeln umwandelte. Nach 24 Stunden hatten diese sich in Kalkspat umgelagert.

Versuch 20.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; verdünnte, kalte Lösung.)

Der zunächst amorphe Niederschlag wurde in wenigen Minuten kristallinisch. Er bestand nun etwa zu gleichen Teilen aus Kalkspatrhomboedern und Aragonitkugeln. Nach einer Stunde hatten sich erstere auf Kosten der Kugeln schon stark vermehrt. Nach 24 Stunden war nur noch Kalkspat vorhanden.

Versuch 21.

(Ueberschuss an Ammoniumkarbonat; konzentrierte, heisse Lösung.)

Unter starker Kohlensäureentwicklung fiel ein amorpher Niederschlag. Nach einer kurzen Pause setzte die Kohlensäureentwicklung von neuem ein, augenscheinlich durch den Uebergang des Niederschlags in den kristallinischen Zustand hervorgerufen. Der Niederschlag bestand der Hauptmenge nach aus Kalkspatrhomboedern, daneben war aber auch Aragonit in kugeligen und rosettenförmigen Gebilden[1] vorhanden. Nach 24 Stunden waren auch diese in Kalkspat umgewandelt.

Versuch 22.

(Ueberschuss an Ammoniumkarbonat; verdünnte, heisse Lösung.)

Unter starker Kohlensäureentwicklung fiel ein amorpher Niederschlag, der nach wenigen Augenblicken unter erneuter Kohlensäure-

[1] MEIGEN a. a. O. S. 62, Fig. 7.

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

entwicklung kristallinisch wurde. Er bestand jetzt aus sehr scharf und klar ausgebildeten Kalkspatrhomboedern, sechsstrahligen Sternen und Rosetten, sowie aus garbenförmigen Nadelbüscheln. Nach 2 Monaten waren die Rosetten und Sterne verschwunden, die Nadelbüschel aber noch unverändert.

Versuch 23.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; konzentrierte, heisse Lösung.)

Unter starker Kohlensäureentwicklung fiel ein Niederschlag, der aus gut ausgebildeten Rhomboedern und vereinzelten Rosetten bestand. Nach einigen Minuten hatten sich letztere beträchtlich vermehrt, allmählich wandelten sie sich in sternförmige Nadelaggregate um.

Versuch 24.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; verdünnte, heisse Lösung.)

Der unter anfangs schwacher, später stärker werdenden Kohlensäureentwicklung ausfallende Niederschlag bestand etwa zu gleichen Teilen aus Kalkspatrhomboedern, Rosetten und verästelten Nadeln. Während die Rosetten bald zerfielen, nahm die Zahl der Nadeln zu. Nach $2^1/_2$ Monaten war Umwandlung in Kalkspat erfolgt.

b) Fällungen mit Ammoniakzusatz.

50 ccm Calciumnitratlösung erfordern zur vollständigen Ausfällung 45 ccm Ammoniumkarbonatlösung und 9 ccm Ammoniak (= 0,8 g NH_3). 50 ccm Ammoniumkarbonatlösung wurden mit 50 ccm Ammoniak versetzt und 20 ccm Calciumnitratlösung zugegeben. Bei den Versuchen mit verdünnten Lösungen wurde sowohl die Ammoniumkarbonat-Ammoniakmischung, wie auch die 20 ccm Calciumnitratlösung auf 250 ccm verdünnt. Bei den in der Hitze ausgeführten Versuchen wurden beide Lösungen siedend zusammengegossen.

Versuch 25.

(Ueberschuss an Ammoniak; konzentrierte, kalte Lösung.)

Der Niederschlag war nach einer halben Stunde grösstenteils noch amorph. Nach anderthalb Stunden bestand er neben wenigen Kalkspatrhomboedern nur aus Aragonitkugeln. Nach 3 Tagen hatten diese sich in Kalkspat umgelagert.

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

Versuch 26.

(Ueberschuss an Ammoniak; verdünnte, kalte Lösung.)

Der anfangs amorphe Niederschlag verwandelte sich in kurzer Zeit in Kalkspatrhomboeder und Aragonitkugeln. Letztere gingen sehr schnell in Kalkspat über, so dass nach einer halben Stunde nur noch wenige, und bald darauf gar keine mehr vorhanden waren.

Versuch 27.

(Ueberschuss an Ammoniak; konzentrierte, heisse Lösung.)

Der zunächst amorphe Niederschlag wurde innerhalb einer Minute kristallinisch. Nach einigen Minuten bestand er hauptsächlich aus vielfach verästelten Nadeln, neben immerhin ziemlich zahlreichen Rhomboedern. Nach einigen Tagen hatten sich diese beträchtlich vermehrt und vergrössert. Nach 4 Wochen war die Umwandlung in Kalkspat beendet.

Versuch 28.

(Ueberschuss an Ammoniak; verdünnte, heisse Lösung.)

Der Niederschlag bestand neben wenigen Kalkspatrhomboedern nur aus vielfach verästelten Aragonitnadeln. Nach einem Monat war er noch unverändert.

D. Fällungen mit Kaliumkarbonat.

Die Kaliumkarbonatlösung enthielt 200 g K_2CO_3 im Liter. 50 ccm Calciumnitratlösung erforderten 57 ccm Kaliumkarbonatlösung zur vollständigen Ausfällung. Bei den Fällungen mit überschüssigem Kaliumkarbonat wurden 50 ccm seiner Lösung mit 25 ccm Calciumnitratlösung versetzt; bei den Fällungen mit überschüssigem Calciumnitrat wurden zu 50 ccm der Lösung desselben 25 ccm Kaliumkarbonatlösung gegeben. Bei den Versuchen mit verdünnten Lösungen wurden die gleichen Mengen jeweils auf 250 ccm verdünnt. Bei den in der Hitze ausgeführten Versuchen wurden beide Lösungen zum Sieden erhitzt.

Versuch 29.

(Ueberschuss an Kaliumkarbonat; konzentrierte, kalte Lösung.)

Der Niederschlag war noch nach 3 Tagen teilweise amorph. Nach 6 Tagen war er ganz kristallinisch geworden und bestand nunmehr fast ausschliesslich aus Aragonitkugeln. Nach 13 Tagen hatten diese sich in Kalkspat umgewandelt.

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

Versuch 30.

(Ueberschuss an Kaliumkarbonat; verdünnte, kalte Lösung.)

Der anfangs amorphe Niederschlag wurde innerhalb einiger Stunden kristallinisch und bestand sodann grösstenteils aus Kalkspatrhomboedern neben immerhin recht zahlreichen Aragonitkugeln. Nach 2 Tagen waren diese auch in Kalkspat übergegangen.

Versuch 31.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; konzentrierte, kalte Lösung.)

Der anfangs amorphe Niederschlag bestand nach einigen Stunden aus Aragonitkugeln und rhomboedrischen Wachstumsformen. Nach 2 Tagen waren erstere auch in Kalkspat umgewandelt.

Versuch 32.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; verdünnte, kalte Lösung.)

Der amorphe Niederschlag wurde im Laufe einiger Stunden kristallinisch und bestand nun aus rhomboedrischen Wachstumsformen und Aragonitkugeln. Nach 2 Tagen waren diese teilweise noch erhalten, nach 5 Tagen hatten sie sich jedoch gänzlich in Kalkspat verwandelt.

Versuch 33.

(Ueberschuss an Kaliumkarbonat; konzentrierte, heisse Lösung.)

Es fiel ein klarer, durchsichtiger Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit trübte, weiss und undurchsichtig wurde. Nach 2 Stunden war er teilweise noch amorph. Die Hauptmenge bestand aus Aragonitkugeln, Rosetten und Kalkspatrhomboedern. Nach 3 Tagen war nur noch Kalkspat vorhanden.

Versuch 34.

(Ueberschuss an Kaliumkarbonat; verdünnte, heisse Lösung.)

Der Niederschlag wurde sehr schnell kristallinisch und bestand aus Kalkspatrhomboedern, verzweigten Aragonitnadeln und vereinzelten Rosetten. Nach 16 Tagen war er noch unverändert.

Versuch 35.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; konzentrierte, heisse Lösung.)

Der vollkommen klare und durchsichtige Niederschlag trübte sich alsbald und war nach 5 Minuten weiss und kristallinisch

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

geworden. Er bestand aus stern- und rosettenförmigen Gebilden, in deren Mitte sich vielfach ein kleines Rhomboeder befand. Nach 10 Tagen war alles in Kalkspat übergegangen.

Versuch 36.

(Ueberschuss an Calciumnitrat; verdünnte, heisse Lösung.)

Der Niederschlag bestand der Hauptmenge nach aus verzweigten Nadeln; daneben zeigten sich nur wenige Rhomboeder und ganz vereinzelte sechsstrahlige Sterne. Nach 16 Tagen war er im wesentlichen noch unverändert.

Fassen wir die Ergebnisse der vorstehend beschriebenen Versuche noch einmal kurz zusammen, so ergibt sich daraus folgendes.

Fällt man eine Lösung von Calciumnitrat mit einem Alkalikarbonat, so scheidet sich der kohlensaure Kalk bei kalten Lösungen immer erst amorph aus. Wahrscheinlich ist dies auch bei heissen Lösungen stets der Fall, doch entzieht sich hier der amorphe Zustand infolge seines schnellen Ueberganges in den kristallinischen häufig der Beobachtung, während das in der Kälte gefällte amorphe Calciumkarbonat sich unter Umständen sogar einige Tage lang erhalten kann. Aus dem amorphen Calciumkarbonat kann sowohl Aragonit wie Kalkspat hervorgehen. Der Aragonit nimmt in der Kälte immer Kugelform, in der Hitze stets Nadelform an. Der heiss gefällte, nadelförmige Aragonit ist viel beständiger als der kalt gefällte, kugelförmige.

Bei den Fällungen mit neutralem kohlensaurem Natron erhält man in der Kälte aus konzentrierten Lösungen hauptsächlich kugelförmigen Aragonit, der bei einem Ueberschuss an Alkali ziemlich beständig ist. Verdünnung wirkt der Aragonitbildung entgegen, auch geht der aus verdünnten Lösungen gefällte Aragonit schneller in Kalkspat über als der aus konzentrierten Lösungen entstandene. In der Hitze bildet sich vorwiegend nadelförmiger Aragonit, wobei umgekehrt der aus verdünnten Lösungen gefällte der beständigere ist. Im übrigen begünstigt auch hier Verdünnung die Bildung von Kalkspat.

Bei Anwendung von doppeltkohlensaurem Natron entsteht in der Kälte überwiegend Kalkspat; durch Verdünnen kann die Aragonitbildung ganz unterdrückt werden. In der Hitze entsteht sehr beständiger nadelförmiger Aragonit.

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

Kohlensaures Ammon fällt aus kalten, konzentrierten Lösungen kugelförmigen Aragonit; durch Verdünnen wird auch hier die Aragonitbildung gänzlich unterdrückt. In der Hitze bilden sich beide Formen nebeneinander. Durch Zusatz von freiem Ammoniak wird die Aragonitbildung in der Kälte wie in der Hitze begünstigt.

Kohlensaures Kali verhält sich wie kohlensaures Natron. Bemerkenswert ist die grosse Beständigkeit des amorphen Zustandes des aus kalter, konzentrierter Lösung gefällten Niederschlags.

Vergleicht man schliesslich das Verhalten des Calciumnitrats mit dem des früher untersuchten Chlorcalciums, so zeigt sich, dass beide Salze im allgemeinen in der gleichen Weise reagieren, soweit es sich um die Form des gebildeten kohlensauren Kalkes handelt. Ein kleiner Unterschied ist nur insofern vorhanden, als der aus Nitratlösungen gefällte Aragonit etwas beständiger ist als der aus Chloridlösungen gefällte. Auch wird durch einen Ueberschuss an Nitrat die Entstehung von Aragonit weniger ungünstig beeinflusst als dies bei einem Ueberschuss an Chlorcalcium der Fall ist.

2. Versuche mit Calciumsulfat.

A. Fällungen mit Natriumkarbonat.

Zu diesen Versuchen wurde eine gesättigte Gipslösung, 2 g $CaSO_4$ im Liter enthaltend, und eine Natriumkarbonatlösung mit 20 g Na_2CO_3 im Liter verwandt. 500 ccm Gipslösung erforderten zur Ausfällung 19,5 ccm Natriumkarbonatlösung.

Versuch 37.

(Ueberschuss an Natriumkarbonat; kalte Lösung.)

25 ccm Natriumkarbonatlösung wurden auf 100 ccm verdünnt und mit 500 ccm Gipslösung versetzt. Der sogleich entstehende Niederschlag war völlig amorph. Allmählich wurde er kristallinisch und bestand nach einer Stunde ausschliesslich aus kleinen Kalkspatrhomboedern.

Versuch 38.

(Ueberschuss an Calciumsulfat; kalte Lösung.)

Zu 500 ccm Calciumsulfatlösung wurden 15 ccm Natriumkarbonatlösung, die zuvor auf 100 ccm verdünnt worden waren, gegeben. Der anfangs amorphe Niederschlag war nach einer halben Stunde kristallinisch geworden und bestand nur aus Kalkspatrhomboedern.

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

Versuch 39.

(Ueberschuss an Natriumkarbonat; heisse Lösung.)

Versuch 37 wurde mit siedenden Lösungen wiederholt. Der Niederschlag wurde sehr schnell kristallinisch und bestand neben sehr wenigen Kalkspatrhomboedern nur aus baumförmig verzweigten Aragonitnadeln.

Versuch 40.

(Ueberschuss an Calciumsulfat; heisse Lösung.)

Versuch 38 wurde mit siedenden Lösungen wiederholt. Der sehr schnell in den kristallinischen Zustand übergehende Niederschlag war aus Kalkspatrhomboedern, garben- und sternförmig verästelten Aragonitnadeln und Rosetten zusammengesetzt. Nach 2 Tagen waren letztere in sechsstrahlige Sterne übergegangen, sonst war der Niederschlag unverändert.

B. Fällungen mit Natriumbikarbonat.

Die Natriumbikarbonatlösung enthielt 84 g $NaHCO_3$ im Liter. 500 ccm Gipslösung entsprachen 14,7 ccm Bikarbonatlösung.

Bei Anwendung von kalten Lösungen tritt überhaupt keine Fällung ein, indem der gebildete kohlensaure Kalk als saures Salz gelöst bleibt. Beim Erwärmen entstehen in dem Masse, als die Kohlensäure entweicht, sphäritische Gebilde, wie dies schon von ROSE für Lösungen von kohlensaurem Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser beschrieben worden ist.

Versuch 41.

(Ueberschuss an Natriumbikarbonat; heisse Lösung.)

20 ccm Natriumbikarbonatlösung wurden mit 80 ccm Wasser verdünnt, auf 90° erwärmt und mit 500 ccm kochender Gipslösung versetzt. Der zunächst amorph ausfallende Niederschlag wurde sehr schnell kristallinisch und bestand neben sehr wenigen Nadeln nur aus verzwillingten Kalkspatrhomboedern.

Versuch 42.

(Ueberschuss an Calciumsulfat; heisse Lösung.)

500 ccm Gipslösung wurden mit 10 ccm Natriumbikarbonatlösung, die mit 90 ccm Wasser verdünnt und auf 90° erwärmt waren, versetzt. Der zunächst amorphe Niederschlag wurde sehr schnell kristallinisch und bestand sodann ausschliesslich aus kleinen,

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

verzwillingten Kalkspatrhomboedern; Nadeln waren überhaupt nicht vorhanden.

Calciumsulfat lässt also nur bei heisser Fällung mit neutralem kohlensaurem Natron Aragonit entstehen, in allen andern Fällen bildet sich Kalkspat. Dieses Verhalten ist wohl darauf zurückzuführen, dass man es hier naturgemäss immer nur mit sehr verdünnten Lösungen zu tun hat; Verdünnung wirkt aber, wie die früheren Versuche schon zeigten, wenigstens in der Kälte der Aragonitbildung entgegen.

II. Einwirkung von kohlensaurem Kalk auf Lösungen von Schwermetallen.

Die von mir früher mitgeteilten[1] qualitativen Versuche ergaben bereits, dass sich Aragonit und Kalkspat Lösungen von Salzen der Schwermetalle gegenüber im allgemeinen verschieden verhalten. Dieser Befund wurde durch eine Reihe von quantitativen Versuchen mit Lösungen von Mangansulfat[2] bestätigt.

Im Anschluss an diese Versuche haben wir jetzt das Verhalten von Aragonit und Kalkspat zu Lösungen von Zinksulfat, Kupfersulfat, Kupfernitrat, Bleinitrat und Silbernitrat auch in quantitativer Hinsicht etwas näher untersucht und geben nachstehend die erhaltenen Ergebnisse, der besseren Uebersicht wegen in Tabellenform.

Auf je 50 ccm Lösung wurde 0,75 g kohlensaurer Kalk zugesetzt, d. i. etwa das anderthalbfache bzw. dreifache der zur vollständigen Umsetzung erforderlichen Menge. Die Reaktion wurde in Erlenmeyerkolben vorgenommen, die durch eine Schüttelvorrichtung ständig in Bewegung gehalten wurden. Die Temperatur war bei allen Versuchen annähernd 18°. Nach Beendigung eines Versuchs wurde sogleich von dem entstandenen Niederschlag abfiltriert und in einem Teil des Filtrats die Menge des nichtgefällten Metalls bestimmt.

[1] Meigen a. a. O. S. 72 f.

[2] In den die Ergebnisse der Versuche mit Mangansulfat darstellenden Tabellen müssen die Zahlen der dritten Spalte, die das Verhältnis der zur Einwirkung gebrachten Aequivalente Mangan und Calciumkarbonat angeben, sämtlich durch 25 dividiert werden; es wurde also jeweils nur das doppelte, vier-, sechs- oder achtfache der zur völligen Umsetzung notwendigen Menge kohlensaurer Kalk angewandt.

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

A. Versuche mit Zinksulfat.

No. des Versuchs	Normalität der Zinklösung	Dauer des Versuchs in Stunden	Gefällte Menge Zink in Prozenten	
1.	0,21	8	36,8	Aragonit
1a.	0,21	8	26,0	Aragonit
2.	0,21	8	5,3	Kalkspat
2a.	0,21	8	5,6	Kalkspat
3.	0,21	24	61,9	Aragonit
3a.	0,21	24	73,8	Aragonit
3b.	0,21	24	63,0	Aragonit
4.	0.21	24	36,1	Kalkspat
4a.	0,21	24	35,3	Kalkspat
5.	0,11	8	36,4	Aragonit
5a.	0,11	8	27,6	Aragonit
6.	0,11	8	8,9	Kalkspat
6a.	0,11	8	9,1	Kalkspat
7.	0,11	24	43,2	Aragonit
7a.	0,11	24	40,3	Aragonit
8.	0,11	24	32,0	Kalkspat
8a.	0,11	24	30,0	Kalkspat
8b.	0,11	24	30,8	Kalkspat

In Uebereinstimmung mit dem früheren Befunde bei Mangansulfat wirkt auch bei Zinklösungen Aragonit in viel höherem Grade fällend als Kalkspat.

B. Versuche mit Kupfersulfat.

No. des Versuchs	Normalität der Kupferlösung	Dauer des Versuchs in Stunden	Gefällte Menge Kupfer in Prozenten	
9.	0,27	8	36,0	Aragonit
9a.	0,27	8	31,0	Aragonit
10.	0,27	8	55,4	Kalkspat
11.	0,27	24	44,1	Aragonit
12.	0,27	24	85,8	Kalkspat
13.	0,14	8	40,5	Aragonit
13a.	0,14	8	37,9	Aragonit
14.	0,14	8	79,0	Kalkspat
15.	0,14	24	47,7	Aragonit
16.	0,14	24	99.8	Kalkspat

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

Im Gegensatz zu den vorigen Versuchen wirkt auf Lösungen von Kupfersulfat Kalkspat bedeutend schneller ein als Aragonit. Wie schon die früheren qualitativen Versuche gezeigt hatten, wird bei genügend langer Dauer der Einwirkung das Kupfer sowohl durch Kalkspat wie durch Aragonit vollständig gefällt.

C. Versuche mit Kupfernitrat.

No. des Versuchs	Normalität der Kupferlösuug	Dauer des Versuchs in Stunden	Gefällte Menge Kupfer in Prozenten	
17.	0,25	8	62,6	Aragonit
18.	0,25	8	100,0	Kalkspat
19.	0,25	24	100,0	Aragonit
20.	0,25	24	100,0	Kalkspat
21.	0,12	8	33,5	Aragonit
21a.	0,12	8	35,5	Aragonit
22.	0,12	8	99,5	Kalkspat
22a.	0,11	8	99,3	Kalkspat
23.	0,12	24	100,0	Aragonit
24.	0,12	24	100,0	Kalkspat

Auch hier wird bei genügend langer Dauer des Versuchs das Kupfer vollständig gefällt. Während dies aber bei Anwendung von Kalkspat schon nach 8 Stunden ganz oder doch nahezu der Fall ist, bedarf es hierzu bei Aragonit einer viel längeren Zeit.

D. Versuche mit Bleinitrat.

No. des Versuchs	Normalität der Bleilösung	Dauer des Versuchs in Stunden	Gefällte Menge Blei in Prozenten	
25.	0,20	8	67,2	Aragonit
26.	0,20	8	98,9	Kalkspat
27.	0,20	24	100,0	Aragonit
28.	0,20	24	100,0	Kalkspat
29.	0,10	4	100,0	Aragonit
30.	0,10	4	100,0	Kalkspat

Blei wird in verhältnismässig kurzer Zeit sowohl durch Aragonit wie durch Kalkspat vollständig gefällt. Immerhin geht dies

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

aber doch durch Kalkspat noch schneller vor sich als durch Aragonit.

E. Versuche mit Silbernitrat.

No. des Versuchs	Normalität der Silberlösung	Dauer des Versuchs in Stunden	Gefällte Menge Silber in Prozenten	
31.	0,20	3	73,4	Aragonit
32.	0,20	3	86,6	Kalkspat
33.	0,20	8	75,8	Aragonit
34.	0,20	8	91,0	Kalkspat
35.	0,20	24	91,0	Aragonit
36.	0,20	24	93,9	Kalkspat
37.	0,10	3	92,2	Aragonit
38.	0,10	3	91,1	Kalkspat
39.	0,10	8	92,2	Aragonit
40.	0,10	8	91,5	Kalkspat
41.	0,10	24	92,7	Aragonit
42.	0,10	24	91,1	Kalkspat

Das Silber schliesst sich in seinem Verhalten dem Kupfer und Blei an, soweit es sich um konzentriertere Lösungen handelt; doch sind die Unterschiede bei weitem nicht so gross wie bei den beiden andern Metallen. Ob man dem bei verdünnten Lösungen zu Gunsten des Aragonits sich zeigenden kleinen Unterschied Wert beilegen oder ihn lediglich auf Versuchsfehler zurückführen soll, bedarf noch einer näheren Untersuchung. Erst nach Abschluss derselben, die sich auch auf die bei noch längerer Versuchsdauer schliesslich sich einstellenden Gleichgewichtszustände erstreckt, werde ich auf die Bedeutung dieser Versuche für die Frage nach der Konstitution von Aragonit und Kalkspat näher eingehen.

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 II 38-54