

Beiträge zur Kenntniss des kohlen-sauren Kalkes.

Von

Wilhelm Meigen.

Mit 9 Figuren im Text.

Es giebt wohl nur wenige chemische Verbindungen, die von jeher das Interesse des Chemikers wie des Mineralogen und Geologen im gleichen Masse erweckt hätten wie der kohlen-saure Kalk. Bei der grossen Zahl wichtiger und grundlegender Fragen, die sich an seine Abscheidung und an sein Verhalten knüpfen, von denen ich nur an die Bildung der marinen Kalkabsätze, sowie an die Entstehung vieler Erzlagerstätten erinnern will, kann es daher nicht Wunder nehmen, wenn die Zahl der Arbeiten, die sich mit ihm beschäftigen, fast unübersehbar ist, konnte doch Graf BOURNON¹ schon vor nahezu hundert Jahren ein mehrbändiges Werk über die verschiedenen Modifikationen des kohlen-sauren Kalkes schreiben.

Aber trotz der aufgewandten vielen Mühe und des oft grossen Scharfsinns sind doch noch immer zahlreiche Fragen auch bis heute nicht mit Sicherheit beantwortet worden. Einen Beitrag zur Aufhellung dieses vielfach noch dunklen Gebietes zu liefern, habe ich mit der vorliegenden Arbeit versucht, die nicht den Anspruch erhebt, nach allen Richtungen hin vollständig abgeschlossen zu sein, die ich vielmehr als Grundlage und Einleitung zu einer Reihe von Arbeiten angesehen wissen möchte, in denen ich die hier begonnenen Untersuchungen über die Eigenschaften und das Verhalten des kohlen-sauren Kalkes fortzusetzen gedenke.

Da die hier in Betracht kommenden Fragen wesentlich zweierlei Art sind, so giebt sich für die Gliederung dieser Arbeit ganz natur-

¹ *Traité complet de la chaux carbonatée et de l'arragonite par M. le comte DE BOURNON, Londres 1808.*

Berichte XIII. 1962.

gemäss eine Einteilung in zwei Abschnitte, von denen sich der erste mit der Fällung des kohlensauren Kalkes, der zweite mit dem Verhalten desselben zu Lösungen von Salzen der Schwermetalle beschäftigt. Dazu kommt, gewissermassen als Anhang, noch ein dritter Abschnitt über Bildung und Vorkommen des kohlensauren Kalkes in der organischen Natur, den ich nur aus Zweckmässigkeitsgründen von den beiden anderen abgetrennt habe.

I. Die Fällung von kohlensaurem Kalk.

Schon am Ende des 18. Jahrhunderts war bekannt, dass der natürlich vorkommende kohlensaure Kalk in zwei verschiedenen Kristallformen auftritt, hexagonal-rhomboedrisch als Kalkspat und rhombisch als Aragonit. Dass Kalkspat und Aragonit die gleiche chemische Zusammensetzung besitzen, wurde bereits 1788 von KLAPROTH¹ durch die Analyse beider nachgewiesen und später von HAUY² und GUSTAV ROSE³ bestätigt, welche beobachteten, dass sich Aragonit in Kalkspat umwandelt, wenn er auf dunkle Rotglut erhitzt wird.

Unter dem Einfluss der Theorie HAUY's, welcher lehrte, dass jeder chemischen Verbindung eine bestimmte Kristallform, aber auch nur eine einzige, zukomme, nahm man an, dass der Aragonit seine Form einem, wenn auch mitunter sehr kleinen, Gehalt an kohlensaurem Strontian verdanke. Dieser sollte ein stärkeres Kristallisationsvermögen besitzen und seine rhombische Kristallform dem kohlensauren Kalk aufzwingen. Durch eingehende Untersuchungen, besonders von ROSE⁴, wurde jedoch später nachgewiesen, dass es auch strontiumfreien Aragonit giebt und dass der kohlensaure Kalk wirklich dimorph ist, d. h. also die Fähigkeit besitzt, je nach den Umständen in zwei gänzlich verschiedenen Formen zu kristallisieren.

¹ VATER, Zeitschr. f. Kryst. 21, 434.

Wo die Litteraturnachweise nicht den Originalmitteilungen entnommen sind, habe ich in erster Linie meinen Gewährsmann angeführt und die Angabe des Originals in Klammern hinzugefügt, soweit mir dies überhaupt möglich war.

² G. ROSE, Abhandl. d. königl. Akad. d. Wiss. z. Berlin, 1856, S. 8 Anm. 1.

³ G. ROSE, Ueber die Bildung des Kalkspats und Aragonits. Pogg. Ann. 42, 362 (1837).

⁴ G. ROSE, Ueber die Bildung des Kalkspats und Aragonits. Pogg. Ann. 42, 353 (1837).

Es galt nun diese Umstände ausfindig zu machen, eine Frage, mit der sich bereits viele Forscher abgegeben haben, ohne dass sie jedoch bis heute vollständig gelöst wäre.

Der erste, welcher sich hiermit eingehend beschäftigt hat, ist GUSTAV ROSE¹. Die Thatsache, dass der Tropfstein, wie er sich in den Kalksteinhöhlen bei gewöhnlicher Temperatur bildet, aus Kalkspat, der von den heissen Karlsbader Quellen abgesetzte Sprudelstein dagegen aus Aragonit besteht, brachte ihn auf den Gedanken, dass vielleicht die verschiedene Temperatur, bei welcher die Kristallisation des kohlen-sauren Kalkes erfolgt, von wesentlichem Einfluss auf die Form sei, in der er sich ausscheidet. Bei seinen zur Prüfung dieser Annahme ausgeführten Versuchen fand er nun folgendes.

Aus einer Lösung von Calciumkarbonat in kohlen-säurehaltigem Wasser kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur nur Kalkspat. Ebenso erhielt ROSE ausschliesslich Kalkspat, wenn er eine Chlorcalciumlösung bei Zimmertemperatur mit kohlen-saurem Ammoniak oder einem anderen kohlen-sauren Alkali fällte. Als er aber die Lösung von Calciumbikarbonat auf dem Wasserbade eindampfte oder eine kochende Chlorcalciumlösung mit heissem kohlen-sauren Ammon versetzte, entstanden Kristalle von der Form des Aragonits. Der so künstlich dargestellte Aragonit hielt sich nur dann unverändert, wenn er sofort abfiltriert und ausgewaschen wurde; blieb er unter der Mutterlauge stehen, so wandelte er sich im Verlaufe von etwa acht Tagen vollständig in Kalkspat um. Dieselbe Umwandlung fand langsamer auch beim Aufbewahren unter reinem Wasser statt, aber nur wenn der Aragonit frisch gefällt war; war er schon einmal getrocknet, so blieb er auch bei wochenlangem Stehen sowohl unter Wasser wie unter einer Lösung von kohlen-saurem Ammon unverändert.

ROSE zog aus diesen Versuchen den Schluss, dass sich auf nassem Wege sowohl Kalkspat wie Aragonit bilden kann, ersterer bei niederer, letzterer bei höherer Temperatur. Hiergegen wurde von BISCHOF² eingewandt, dass sich diese Ansicht nicht mit dem Vorkommen des Aragonits in der Natur vereinigen lasse, dass dieses vielmehr dafür spreche, dass „sowohl Bildungen des Aragonits

¹ G. ROSE, Ueber die heteromorphen Zustände der kohlen-sauren Kalkerde. Abhandl. d. königl. Akad. d. Wiss. z. Berlin 1856, S. 1.

² Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie von Dr. GUSTAV BISCHOF. Bonn 1855. Bd. II S. 1044.

als auch Umwandlungen desselben in Kalkspat unabhängig von der Temperatur erfolgen können, und dass sich wohl der meiste Aragonit aus kalten Gewässern abgesetzt hat¹. Eigene Versuche darüber hat BISCHOF anscheinend nicht angestellt. Dass seine Auffassung richtig war, schien jedoch durch eine Beobachtung BECQUEREL'S¹ bewiesen, wonach Gips durch eine 1—2 Monate dauernde Einwirkung einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron in Aragonit umgewandelt sein sollte.

Durch neue Versuche stellte ROSE² nun zunächst fest, dass sich Kalkspat auch bei höherer Temperatur bilden könne und zwar sowohl aus einer Lösung von kohlensaurem Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser wie auch durch Fällen einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron mit Chlorcalcium, während bei Anwendung von neutralem kohlensaurem Natron unter den gleichen Bedingungen Aragonit entstand. Aus diesen Beobachtungen schien hervorzugehen, dass bei höherer Temperatur der kohlensaure Kalk nur dann die Form des Kalkspats annimmt, wenn er von einer Atmosphäre von Kohlensäure umgeben ist oder sich, was im wesentlichen auf dasselbe hinauskommt, unter Entwicklung von Kohlensäure abscheidet. Durch weitere Versuche wies ROSE² nach, dass aus gesättigten Lösungen von Calciumkarbonat unterhalb 30° niemals Aragonit entsteht und dass dessen Menge mit steigender Temperatur zunimmt, so dass oberhalb 90° nur Aragonit gebildet wird.

Um auch die Wirkung einer Verdünnung zu untersuchen, liess er die beiden Lösungen sich sehr langsam durch Diffusion innerhalb einer grösseren Wassermenge mischen. Nach Verlauf einiger Jahre hatte sich ein Absatz von büschelförmig gruppierten Kristallen gebildet, die ihren prismatischen Formen nach nichts anderes als Aragonit sein konnten, der in diesem Falle auch bei gewöhnlicher Temperatur entstanden war. Aehnliche Ausscheidungen erhielt er auch aus einer ganz verdünnten Lösung von Calciumbikarbonat.

Die Arbeiten ROSE's ergaben somit als Resultat, dass die Temperatur nicht die alleinige Ursache für die Form ist, in der sich der kohlensaure Kalk abscheidet, dass sich vielmehr beide Formen je

¹ C. BECQUEREL, Ueber die durch Berührung der festen und flüssigen Körper hervorgerufenen chemischen Wirkungen. *J. f. pr. Ch.* 56, 476 (1852).

² G. ROSE, Ueber die Umstände, unter denen der kohlensaure Kalk sich in seinen heteromorphen Zuständen, als Kalkspat, Aragonit und Kreide abscheidet. *Pogg. Ann.* 111, 156 u. 112, 43 (1860).

G. ROSE, Monatsber. d. königl. Akad. d. Wiss. z. Berlin. 1860, S. 369.

nach den Umständen sowohl in der Hitze wie in der Kälte zu bilden vermögen.

Diese Untersuchungen wurden 1870 von CREDNER¹ wieder aufgenommen und fortgesetzt. CREDNER konnte die Angabe ROSE's bestätigen, dass sich aus Lösungen von Calciumbikarbonat nach längerem Stehen, also bei grösserer Verdünnung, prismatische Kristalle abscheiden, die auch er für Aragonit ansah. Ausserdem stellte er Versuche an über die Kristallisation des Calciumcarbonates bei Anwesenheit noch anderer Stoffe. Hierbei beobachtete er, dass der kohlen saure Kalk aus Lösungen, welche ausserdem noch Strontium- oder Bleikarbonat oder auch Gips enthielten, entweder ausschliesslich oder doch teilweise die Form des Aragonits auch bei Anwendung kalter Lösungen annahm.

In Uebereinstimmung hiermit fand BAUER², dass ein Zusatz von wenigen Prozenten Baryumkarbonat genügt, um aus Lösungen von Calciumbikarbonat gut ausgebildete rhombische Kristalle von Aragonit zu erhalten.

Die eingehendsten und sorgfältigsten Untersuchungen über die Kristallisation des kohlen sauren Kalkes aus verdünnten Lösungen sind im Laufe der letzten zehn Jahre von VATER³ ausgeführt worden.

¹ H. CREDNER, Ueber gewisse Ursachen der Kristallverschiedenheiten des kohlen sauren Kalkes. J. f. pr. Ch. (N. F.) 2, 292 (1870).

² M. BAUER, Ueber eine Pseudomorphose von Aragonit nach Kalkspat. Neues Jahrb. f. Mineral. u. s. w. 1890, I, 21.

³ H. VATER, Ueber den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Kristallisation des Calciumcarbonates I. Zeitschr. f. Kryst. 21, 433 (1893).

II. Kristallisation des Calciumcarbonates aus sog. verdünnten Lösungen. Zeitschr. f. Kryst. 22, 209 (1894).

III. Die Beeinflussung der Homogenität und der Wachstumsgeschwindigkeit der Kalkspatkristalle durch dilut färbende Substanzen. Zeitschr. f. Kryst. 24, 366 (1895).

IV. Die von GUSTAV ROSE dargestellten und als Aragonit beschriebenen farbenförmigen u. dgl. Aggregate sind durch den Einfluss dilut färbender Substanzen zerfaserte Kalkspatkristalle. Zeitschr. f. Kryst. 24, 378 (1895).

V. Die scheibenförmigen Kristalliten des Calciumcarbonates. Zeitschr. f. Kryst. 27, 477 (1896)

VI. Schwellenwert und Höhenwert der Lösungsgenossen bei ihrem Einflusse auf die Kristallisation. Zeitschr. f. Kryst. 30, 295 (1898).

VII. Der Einfluss des Calciumsulfates, Kaliumsulfates und Natriumsulfates. Zeitschr. f. Kryst. 30, 485 (1898).

VIII. Ueber die Einwirkung von Alkalikarbonatlösungen auf Gips und Anhydrit. Zeitschr. f. Kryst. 31, 538 (1899).

Dieser ging dabei von der Ansicht aus, dass es zur Erklärung eines einzelnen Mineralvorkommnisses nicht genügt, die im allgemeinen zu seiner Entstehung notwendigen Bedingungen ausfindig zu machen, da dasselbe Mineral in den meisten Fällen auf sehr verschiedenen Wegen gebildet werden kann. Man müsse im einzelnen Fall auch die Ausbildung der Kristalle, ihren Habitus, und die auftretenden Flächenkombinationen berücksichtigen, und die Umstände zu ermitteln suchen, welche die Entstehung gerade dieser Ausbildungsweise verursachen. Da in der Natur ein Mineral wohl nur in den seltensten Fällen aus einer reinen Lösung auskristallisiert, so musste vor allem der Einfluss der übrigen in der Lösung vorhandenen Stoffe, die VATER sehr treffend als „Lösungsgenossen“ bezeichnet, untersucht werden. Es stand zu erwarten, dass dieser Einfluss sich am stärksten bei den Verbindungen geltend machen werde, die sich in den verschiedensten Kombinationen vorfinden. Infolge seines grossen Formenreichtums bot sich daher als das geeignetste Untersuchungsobjekt der kohlen saure Kalk gewissermassen von selbst dar.

Für den Zweck der Untersuchung war es wesentlich, möglichst grosse Kristalle zu erhalten. Deshalb liess VATER die Lösungen des Calciumsalzes und des Alkalikarbonates durch äusserst langsame Diffusion sich vermischen; aus dem gleichen Grunde wurde bisher nur das Verhalten kalter Lösungen untersucht. Mit Ausnahme von vier Versuchen entstand ausschliesslich Kalkspat. Bei den vier abweichenden Versuchen hatte sich der kohlen saure Kalk bei Gegenwart von kohlen saurem Baryt in „sphärischen Aggregaten“ abgeschieden, die VATER¹ geneigt ist für eine dritte, neue Modifikation des Calciumkarbonates anzusehen, da sie nach seinen Bestimmungen ein beträchtlich niedrigeres spezifisches Gewicht (2,54) als selbst der Kalkspat (2,71) besitzen. Da VATER unter den Bedingungen, unter denen nach ROSE und CREDNER Aragonit entstehen sollte, stets nur Kalkspat erhielt, gab er sich grosse Mühe, diesen Widerspruch aufzuklären, was ihm auch schliesslich gelang, indem er nachweisen konnte, dass die von ROSE und CREDNER beschriebenen büschelförmigen Kristallaggregate auch nichts anderes als Kalkspat sind, der nur infolge der Anwesenheit von Verunreinigungen in der Lösung zerfasert ist².

Nachdem er den einen Fall der Bildung von Aragonit aus kalten Lösungen als Täuschung erkannt hatte, untersuchte er den

¹ Ztschr. f. Kryst. 21, 471.

² Ztschr. f. Kryst. 24, 378.

Einfluss von Sulfaten als Lösungsgenossen, die ja ebenfalls das Auftreten von Aragonit begünstigen sollten. Aber auch hierbei, wie bei der Einwirkung einer Natriumkarbonatlösung auf Gips, wodurch BECQUEREL, wie oben erwähnt, angeblich Aragonit erhalten hatte, bildete sich in der Kälte stets nur Kalkspat.

„Gegenwärtig ist daher eine etwa 30° überschreitende Temperatur die einzige bekannte Ursache, welche unter Umständen bedingt, dass sich reines Calciumkarbonat als stabiler Aragonit ausscheidet.“

Die bisher erwähnten Untersuchungen sind ausschliesslich von Mineralogen in mineralogischem Interesse ausgeführt worden. Diesen lag vor allem daran, die Umstände ausfindig zu machen, unter denen in der Natur Aragonit oder Kalkspat entsteht; sie arbeiteten daher alle in Nachahmung der natürlichen Verhältnisse nur mit sehr verdünnten Lösungen. Die den Chemiker am meisten interessierende Frage, woraus die Niederschläge bestehen, die man beim Fällen von kohlen-saurem Kalk aus konzentrierteren Lösungen im Laboratorium und in der Technik erhält, blieb bis auf die wenigen und unvollständigen Angaben in ROSE's erster Arbeit gänzlich unberücksichtigt. Der einzige, der sich mit diesem Problem in neuerer Zeit beschäftigt hat, ist M. ADLER¹.

Wenn man aus dem Verhalten der verdünnten Lösungen einen Schluss ziehen wollte, durfte man wohl erwarten, dass sich bei der gewöhnlichen Fällung eines Calciumsalzes durch ein Alkalikarbonat bei Abwesenheit sonstiger Lösungsgenossen in der Hitze Aragonit, in der Kälte aber Kalkspat bilden werde. ADLER fand dies nur teilweise bestätigt. Nach ihm kommt es vor allem auf die Konzentration des Alkalikarbonates an (er verwandte fast ausschliesslich Ammoniumkarbonat als Fällungsmittel). Den schönsten Aragonit erhielt er bei Anwendung einer Lösung von kohlen-saurem Ammon von solcher Stärke, dass auf Zusatz der Chlorcalciumlösung eine dickgelatinöse Masse entstand, die erst bei langem Rühren dünnflüssig wurde. Die Temperatur der ammoniakalischen Lösung durfte dabei 32° nicht überschreiten, während die Chlorcalciumlösung auch heiss angewandt werden konnte. Bei Anwendung einer dünneren Lösung von kohlen-saurem Ammon entstand bei gleicher Temperatur ein milchiger Niederschlag von grossen rhombischen Aragonitkristallen, die sich sehr schnell in Calcit umwandelten. Die theoretische Be-

¹ M. ADLER, Beiträge zur Kenntniss des kohlen-sauren Kalkes. Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 431.

gründung dieses Verhaltens ist nach ADLER folgende. Da nach ROSE¹ sich bei Gegenwart freier Kohlensäure Kalkspat bildet, das neutrale kohlen-saure Ammon aber an der Luft durch Abgabe von Ammoniak in das saure Salz übergeht und dieses in der Hitze in Ammoniak, Kohlensäure und Wasser dissoziiert, so ergibt sich daraus, dass man, um die Gegenwart freier Kohlensäure zu vermeiden, die Lösungen möglichst kalt anwenden muss, wenn man Aragonit erhalten will. In Uebereinstimmung damit fand ADLER, dass man bei verdünnteren Lösungen nicht über 22° hinausgehen darf. Je kälter die Lösung, um so kleiner, aber auch um so stabiler waren die Aragonitkriställchen. Blieb der gebildete Aragonit in der Chlorammoniumlösung, so lagerte er sich bald in Kalkspat um. Er war um so beständiger, je konzentrierter die Ammoniumkarbonatlösung war; ein Ueberschuss von Ammoniak wirkte im gleichen Sinne. Ein Zusatz von Gipswasser zu der Chlorcalciumlösung machte den aus verdünnten kalten Lösungen gefällten Aragonit ebenso beständig wie den aus konzentrierten erhaltenen.

In den letzten Jahren sind unter den Namen Ktypeit und Conchit zwei neue Modifikationen des kohlen-sauren Kalkes beschrieben worden, die man bisher für Aragonit angesehen hat.

Nach LACROIX² bestehen die Erbsensteine von Karlsbad und von Hammam-Meskoutine (Constantine) aus einer neuen, vom Aragonit wesentlich verschiedenen Form des Calciumcarbonates, die er als „Ktypeit“ bezeichnet. Der Hauptunterschied liegt einmal in dem geringeren spezifischen Gewicht (2,58—2,70), sodann im optischen Verhalten; die Doppelbrechung ist beim Ktypeit positiv und beträchtlich geringer als bei Aragonit und Kalkspat. Beim Erhitzen geht Ktypeit ebenso wie Aragonit in Kalkspat über; schon vorher zerspringen die einzelnen Kugeln mit explosionsartigem Knall, was auf starke innere Spannungen schliessen lässt.

Die zweite neue Modifikation ist der „Conchit“ von AGNES KELLY³. Aus Conchit sollen die Schalen fast aller Mollusken und Cölenteraten, sowie einige natürlich vorkommende Inkrustationen und Sinter bestehen. Auch hier führten hauptsächlich etwas ver-

¹ Vgl. oben S. 4.

² LACROIX, Sur la ktypeite, nouvelle forme de carbonate de calcium, différente de la calcite et de l'aragonite. Compt. rend. 126, 602 (1898).

³ AGNES KELLY, Ueber Conchit, eine neue Modifikation des kohlen-sauren Kalkes. Sitzungsber. d. math.-phys. Klasse d. bayer. Akad. der Wiss. z. München 1900, S. 187.

schiedene optische Eigenschaften und geringeres spezifisches Gewicht (2,8) zur Abtrennung vom Aragonit.

Vor kurzem hat H. VATER¹ die Angaben über diese beiden neuen Formen des kohlen-sauren Kalkes einer sehr eingehenden und sorgfältigen Nachprüfung unterzogen. Bezüglich des Conchits weist er nach, dass das spezifische Gewicht der angeblich daraus bestehenden Gebilde, wenn es richtig bestimmt wird, genau dasjenige des Aragonits ist, und dass auch die optischen Eigenschaften, wie dies bereits früher von R. BRAUNS² hervorgehoben worden ist, von denen des Aragonits nicht wesentlich verschieden sind; der Conchit ist hiernach als besondere Modifikation des kohlen-sauren Kalkes wieder zu streichen.

Dagegen muss es vorläufig noch dahingestellt bleiben, ob der Ktypeit nur ein porenreicher Aragonit oder ein selbständiges Mineral ist. Vielleicht ist er identisch mit den von VATER³ künstlich dargestellten „sphärischen Aggregaten“ vom spezifischen Gewicht 2,54.

Ob das, was in der Litteratur als wasserfreier, amorpher, kohlen-saurer Kalk beschrieben ist, wirklich amorph ist, lässt sich zur Zeit noch nicht mit Sicherheit entscheiden. Wahrscheinlich ist ein Teil davon doch sehr fein kristallinisch, der andere aber organischen Ursprungs und besitzt die Struktur der Organismen, denen er seine Entstehung verdankt.

A. Fällungen mit neutralem kohlen-saurem Natron.

Da es bei Anwendung des bisher fast ausschliesslich benutzten kohlen-sauren Ammons schwer ist, Lösungen von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, habe ich zunächst einige Versuche mit kohlen-saurem Natron angestellt.

Bevor ich auf die Einzelheiten der Versuche eingehe, möchte ich noch einige allgemeine Bemerkungen vorausschicken.

Die verwendete Chlorcalciumlösung enthielt 200 g wasserfreies Chlorcalcium, die Lösung von kohlen-saurem Natron 150 g wasserfreies Natriumkarbonat im Liter. 50 ccm Chlorcalciumlösung erfordern in diesem Fall zur vollständigen Ausfällung nicht ganz 64 ccm von der Natriumkarbonatlösung.

¹ H. VATER, Ueber Ktypeit und Conchit. Zeitschr. f. Kryst. 35, 149 (1901).

² R. BRAUNS, Ueber das Verhältnis von Conchit zu Aragonit. Centralblatt f. Mineral. u. s. w. 1901, S. 134.

³ Siehe S. 7.

Die Fällungen wurden alle in Bechergläsern von $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ l Inhalt vorgenommen und zwar derart, dass bei einem Ueberschuss an Chlorcalcium die Sodalösung in die Chlorcalciumlösung, bei einem Ueberschuss an kohlen-saurem Natron aber umgekehrt die Chlorcalciumlösung in die Natriumkarbonatlösung gegossen wurde. Dabei wurde nur soviel umgerührt, als zur guten Durchmischung der beiden Lösungen notwendig war.

Unter Mutterlauge verstehe ich die nach der Fällung vorhandene Salzlösung.

Mit der Aragonitreaktion ist die auf S. 35 dieser Arbeit beschriebene Reaktion mit Kobaltnitrat gemeint.

Versuch 1.

(Ueberschuss an kohlen-saurem Natron; konzentrierte, kalte Lösung.)

75 ccm Natriumkarbonatlösung wurden bei 15° mit 50 ccm Chlorcalciumlösung versetzt. Hierdurch entstand eine dicke, ganz klar durchsichtige Gallerte, die innerhalb weniger Minuten weiss und undurchsichtig wurde; dabei war sie so dickflüssig, dass man das Becherglas fast ganz umkehren konnte, ohne befürchten zu müssen, dass etwas herausfliesse. Unter dem Mikroskop sah man zunächst nur hellbräunlich gefärbte, amorphe Flocken. Bald aber erschienen darin zahlreiche winzige Punkte, aus denen allmählich etwa $0,3$ — $0,5 \mu$ grosse Rhomboederchen oder Sphärokriställchen hervorgingen.

Eine nach fünf Minuten genommene neue Probe zeigte beginnende Kristallisation. Der Niederschlag war inzwischen sehr klümperig geworden; die Klumpen bestanden aus amorpher Masse, in die zahlreiche 150 — 200μ lange und 40 — 50μ dicke, monokline Kristalle von kohlen-saurem Natron eingebettet waren. Daneben begannen einzelne grössere Rhomboeder und zahlreichere kugelförmige Gebilde aufzutreten, deren Menge mit der Zeit zunahm. Nach einer Stunde war der Niederschlag ganz kristallinisch geworden. Er bestand jetzt fast nur aus Sphärokristallen von 2 — 15μ Durchmesser; ausserdem zeigten sich nur wenige klare Rhomboeder von 10μ Kantenlänge und noch vereinzelter einige grössere. Eine abfiltrierte Probe gab sehr starke Aragonitreaktion, auch nach wiederholtem Auskochen mit Wasser. Unter dem Mikroskop zeigten sich nur die Sphärokristalle intensiv lilarot gefärbt, wodurch ihre radialfasrige Struktur (vgl. Fig. 1, S. 13) noch deutlicher erkennbar wurde, während die Rhomboeder ganz unverändert und farblos erschienen. Nach fünf Tagen waren die Rhomboeder bis zu 20 — 30μ

Kantenlänge gewachsen; die kugelförmigen Gebilde jedoch in rundliche Kristallaggregate übergegangen, an denen wohl hier und da einzelne Flächen, aber keine bestimmte Formen zu erkennen waren. Der Niederschlag gab jetzt die Aragonitreaktion nicht mehr. Wird der Niederschlag sogleich abfiltriert und ausgewaschen, so sind die Sphärokristalle im trockenen Zustande beständig, bei längerem Kochen mit Wasser gehen sie jedoch auch in diesem Fall in Kalkspat über.

Die ganz zuerst entstehenden, vollkommen amorphen, bräunlichen Flocken scheinen bisher noch nicht beobachtet worden zu sein, da weder ROSE¹ noch LINK², die im übrigen die Fällung von Calciumsalzen mit kohlelsauren Alkalien genau beschreiben, etwas davon erwähnen. ROSE giebt zwar an, dass bei der Fällung zuerst ein sehr voluminöser Niederschlag entsteht, der aber nach ihm aus kleinen, der Kreide ähnlichen Körnern zusammengesetzt ist. Wahrscheinlich hat er den Niederschlag nicht sofort nach der Fällung untersucht, so dass dieser bereits vollständig kristallinisch geworden war, als er ihn unter das Mikroskop brachte. Die kreideähnlichen, rundlichen Körner erhielt auch LINK, der davon Abbildungen giebt³, die im wesentlichen dem von mir beobachteten entsprechen. ROSE hielt sie für Kalkspat, da sie nach seinen Bestimmungen dasselbe spezifische Gewicht wie dieser besitzen. Dass dies jedoch nicht richtig sein kann, geht daraus hervor, dass sie die Aragonitreaktion geben. Da sie aber, wie oben erwähnt, ziemlich schnell in Calcit übergehen, so ist es leicht möglich, dass ROSE dass pezifische Gewicht der bereits umgelagerten Substanz bestimmt hat.

Wegen dieser Unbeständigkeit ist es nicht leicht, eine einigermaßen genaue Dichtebestimmung zu erhalten. Die Anwendung THOULET'scher Lösung ist ausgeschlossen, da die Sphärokristalle hierin sehr schnell in Kalkspat übergehen. Zur Vertreibung der Luftblasen dürfen sie auch nicht längere Zeit mit Wasser gekocht werden, weil hierdurch bereits Umlagerung eintritt. Mit Hilfe von Acetylentetrabromid konnte ich feststellen, dass das spezifische Gewicht der vorher mit Benzol gekochten und einige Zeit im Vakuum unter Benzol stehen gelassenen Substanz zwischen 2,60 und 2,65 liegt. Bei den Versuchen, das spezifische Gewicht mit Hilfe des

¹ ROSE, Ueber die Bildung des Kalkspats und Aragonits. Pogg. Ann. 42, 353 (1837).

² H. F. LINK, Ueber die erste Entstehung der Kristalle. Pogg. Ann. 46, 258 (1839).

³ A. a. O. Tafel III, Fig. 3, 4 und 6.

Pyknometers oder nach der von ROSE angewandten Methode der direkten Wägung unter Wasser zu bestimmen, erhielt auch ich stets die Zahl 2,71.

Nach allem dem ist es mir nicht zweifelhaft, dass wir es hier mit der gleichen Form von Calciumkarbonat zu thun haben, die von VATER als „sphärische Aggregate“ beschrieben worden ist. Obwohl VATER kein Bedenken getragen hat, die von ihm erhaltenen Sphärokristalle „künstlichen Ktypeit“ zu nennen, kann ich mich diesem Vorgang nicht anschliessen, da mir die Identität der „sphärischen Aggregate“ von VATER mit dem „Ktypeit“ von LACROIX doch noch nicht genügend einwandfrei erwiesen scheint. Der Einfachheit halber werde ich die Sphärokristalle, soweit sie die Aragonitreaktion geben, im folgenden kurz als „Kugeln“ bezeichnen.

Wenn wir also vorläufig einmal von dem Unterschied zwischen den sphärischen Aggregaten, Ktypeit und Aragonit absehen, so ist bei diesem Versuch, in Uebereinstimmung mit den Angaben ADLER's¹, in der Kälte Aragonit, allerdings von einer besonderen Ausbildungsweise, entstanden.

Die amorphen Flocken bestehen meiner Ansicht nach aus wasserhaltigem kohlen saurem Kalk. Das Auskristallisieren von kohlen saurem Natron erkläre ich mir dadurch, dass in dem Niederschlag eine gewisse Menge Wasser chemisch gebunden ist, wodurch die Lösung an kohlen saurem Natron übersättigt wird.

Versuch 2.

(Ueberschuss von kohlen saurem Natron; verdünnte, kalte Lösung.)

50 ccm Sodalösung wurden mit Wasser auf 250 ccm verdünnt und bei 15° mit 25 ccm Chlorcalciumlösung versetzt, die ebenfalls auf 250 ccm verdünnt waren. Der sogleich sich bildende Niederschlag war völlig amorph und bestand aus den gleichen bräunlichen Flocken wie bei Versuch 1. Ein Teil wurde nun in eine grössere Menge siedendes Wasser eingetropt, wodurch er sogleich kristallinisch wurde. Unter dem Mikroskop sah er genau so aus, als ob er direkt heiss gefällt worden wäre (s. Versuch 6), d. h. er bestand aus büschelförmigen Nadeln, untermengt mit ganz wenigen mittelgrossen (5—10 μ) Rhomboedern; Kugeln waren keine vorhanden. Abfiltriert und ausgewaschen gab er starke Aragonitreaktion.

Der in der Kälte stehen gebliebene, amorphe Niederschlag war nach einer Viertelstunde der Hauptmenge nach unverändert; da-

¹ Vgl. S. 7.

zwischen fanden sich jedoch einzelne grosse, meist verzwilligte Rhomboeder von 20—30 μ Kantenlänge und wenige ebensogrosse Kugeln. Nach einer weiteren Viertelstunde war eine wesentliche Aenderung nicht bemerkbar. Die auf dem Objektträger befindliche Probe wurde in der bei Versuch 1 beschriebenen Weise schnell kristallinisch; im Verlaufe einiger Minuten erreichten Rhomboeder und Kugeln eine Grösse von 3—4 μ ; die Rhomboeder, sämtlich Grundrhomboeder, waren ganz klar durchsichtig und sehr scharf ausgebildet.

Nach einer Stunde war ein Teil des Niederschlags immer noch amorph; Rhomboeder und Kugeln waren bis zu 40 μ gewachsen. Nach zwei Stunden war die Umwandlung beendet. Der Niederschlag bestand jetzt zum grössten Teil aus 15—50 μ grossen, meist zu wenigen zusammengewachsenen Rhomboedern, zum kleineren Teil aus gleichgrossen Kugeln. Wie bei Versuch 1 gaben die letzteren starke Aragonitreaktion, während die Rhomboeder unverändert blieben.

Die Verdünnung hatte somit den Uebergang aus dem amorphen in den kristallisierten Zustand etwas verzögert und ausserdem die Bildung von Kalkspat begünstigt. Wohl infolge der langsameren Umwandlung erreichten Kugeln und Rhomboeder eine beträchtlichere Grösse.

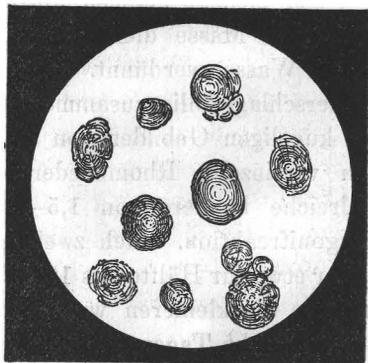


Fig. 1.

Dieser Versuch beweist ferner, dass der bereits abgeschiedene kohlen saure Kalk, solange er noch amorph ist, sowohl in typischen Aragonit wie in Kalkspat übergehen kann, und dass es wesentlich nur die Temperatur ist, welche die Entstehung der einen oder anderen Modifikation veranlasst.

Versuch 3.

(Ueberschuss an Chlorcalcium; konzentrierte, kalte Lösung.)

50 ccm Chlorcalciumlösung wurden bei 15° mit 50 ccm Sodalösung versetzt. Auch hier bildete sich zuerst eine ganz wasserklare Gallerte, die in kurzer Zeit weiss und undurchsichtig

wurde. Unter dem Mikroskop zeigten sich nur die bräunlichen amorphen Flocken; Kristalle waren nicht erkennbar. Nach einer halben Stunde etwa war der Niederschlag ganz kristallinisch geworden. Er bestand jetzt fast vollständig aus kleinen rundlichen Körnern, deren Durchmesser sehr gleichmässig 2—3,5 μ betrug, nur einzelne waren bis zu 7 μ gross. Der Niederschlag gab keine Aragonitreaktion. Nachdem er fünf Tage unter der Mutterlauge gestanden hatte, zeigten sich vereinzelt Rhomboeder bis zu 4 μ Kantenlänge. Nach ferneren fünf Tagen war eine weitere Aenderung nicht bemerkbar. Durch den Ueberschuss an Chlorcalcium war die Entstehung von Kugeln völlig verhindert worden.

Versuch 3a.

Der gleiche Versuch wurde wiederholt. Nach etwa 3 Minuten, sobald die Masse dickflüssig geworden war, wurde mit 200 ccm kaltem Wasser verdünnt. Nach einer halben Stunde hatte sich der Niederschlag völlig zusammengesetzt. Er bestand jetzt überwiegend aus kugeligen Gebilden von 5—15 μ Durchmesser, daneben zeigten sich vereinzelt Rhomboeder von 5—7 μ Kantenlänge und sehr zahlreiche kleinere von 1,5—2,5 μ . Der Niederschlag gab keine Aragonitreaktion. Nach zweitägigem Stehen unter der Mutterlauge war er etwa zur Hälfte aus 10—20 μ grossen Rhomboedern zusammengesetzt; die kleineren waren fast vollständig verschwunden. Nach weiteren acht Tagen war keine Veränderung zu bemerken.

Die nachträgliche Verdünnung hatte somit keinen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion gehabt.

Versuch 4.

(Ueberschuss an Chlorcalcium; verdünnte, kalte Lösung.)

25 ccm Chlorcalciumlösung wurden auf 250 ccm verdünnt und bei 15° 25 ccm Sodalösung, gleichfalls auf das zehnfache verdünnt, hinzugegeben. Der entstehende Niederschlag war völlig amorph. Nach zehn Minuten wurde eine Probe im Reagenzglas aufgekocht, wodurch sie schnell kristallinisch wurde. Unter dem Mikroskop erwies sie sich als nur aus Nadeln bestehend, dementsprechend gab sie auch die Aragonitreaktion sehr stark.

Eine andere Probe wurde gleichzeitig abfiltriert und zweimal mit kaltem Wasser gewaschen. Es zeigten sich jetzt einzelne grössere und viele sehr kleine Rhomboeder in die amorphe Grundmasse eingebettet. Durch weiteres Auswaschen wurde sie ganz kristallinisch.

Eine nach einer halben Stunde aufgekochte Probe bestand überwiegend aus Nadeln, daneben waren wenige Rhomboeder von 15—20 μ Kantenlänge vorhanden.

Nach einer Stunde war der Niederschlag ganz kristallinisch geworden. Er war jetzt etwa zu gleichen Teilen aus Kugeln und Rhomboedern von 2—15 μ Durchmesser bzw. Kantenlänge zusammengesetzt (in Fig. 2 sind nur die Kugeln zur Darstellung gebracht). Eine aufgekochte Probe besass genau das gleiche Aussehen; Nadeln waren keine mehr gebildet worden. Der Niederschlag gab starke Aragonitreaktion; unter dem Mikroskop zeigten sich nur die Kugeln gefärbt. Nach dreitägigem Stehen unter der

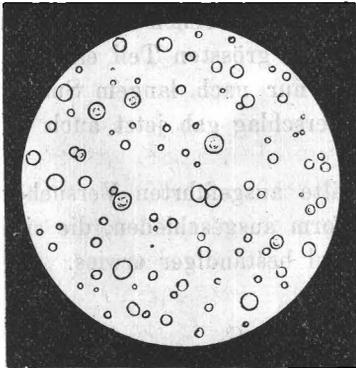


Fig. 2.

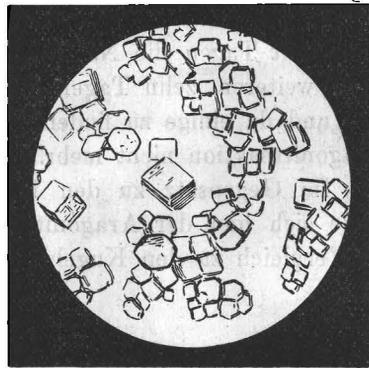


Fig. 3.

Mutterlauge bestand der Niederschlag fast nur noch aus 15—25 μ grossen Rhomboedern oder kugeligen Aggregaten solcher (Fig. 3). Die Aragonitreaktion gab er nun nicht mehr.

Gegenüber den beiden vorigen Versuchen waren hier neben den Kalkspatrhomboedern auch Aragonitkugeln entstanden. Die grössere Verdünnung hatte somit dem Einfluss des Chlorcalciumüberschusses entgegengewirkt.

Bei allen bisherigen in der Kälte ausgeführten Versuchen hat sich der Aragonit niemals in Nadeln abgeschieden, diese entstanden vielmehr nur durch nachträgliches Erhitzen des amorphen Calciumkarbonates.

Versuch 5.

(Ueberschuss an kohlen-saurem Natron; konzentrierte, heisse Lösung.)

75 ccm Natriumkarbonatlösung wurden zum Sieden erhitzt und mit 50 ccm siedender Chlorcalciumlösung versetzt. Die Mischung

blieb einen Augenblick ganz unverändert, dann schied sich eine klare, durchsichtige Gallerte aus, die beim Umrühren sehr bald trüb und weiss wurde. Die Masse bildete nun einen dicken, kaum noch flüssigen Brei. Erst nach und nach wurde der Niederschlag kristallinisch und damit das Ganze wieder dünnflüssig. Die Umwandlung erfolgt sehr viel schneller als in der Kälte und ist in etwa zwei Minuten beendet; durch Umrühren kann sie noch beschleunigt werden. Ein sofort abfiltrierter und ausgewaschener Teil des Niederschlags gab die Aragonitreaktion. Er bestand der Hauptmenge nach aus kurzen (5–10 μ grossen) Nadelchen und rundlichen Körnern von 0,5–1 μ Durchmesser; dazwischen zeigten sich ganz wenige gut ausgebildete Rhomboeder von 2 μ Kantenlänge.

In dem unter der Mutterlauge stehen gebliebenen Rest waren nach acht Tagen die Nadelchen noch zum grössten Teil erhalten, nach weiteren zehn Tagen waren aber nur nach langem Suchen hier und da einige zu finden. Der Niederschlag gab jetzt auch die Aragonitreaktion nicht mehr.

Im Gegensatz zu den in der Kälte ausgeführten Versuchen hatte sich hier der Aragonit in Nadelform ausgeschieden, die sich im Vergleich zu den Kugeln als sehr viel beständiger erwies.

Versuch 5a.

Der gleiche Versuch wurde noch einmal wiederholt, wobei die Reaktion ebenso wie vorher verlief. Sobald sich die amorphe Gallerte abgeschieden hatte, wurde ein Teil in eine grössere Menge kaltes Wasser gegossen, wodurch sogleich ein kristallinischer Niederschlag entstand, der genau so aussah, als ob er kalt gefällt worden wäre, d. h. er bestand zu zwei Drittel aus Kugeln von 10–15 μ Durchmesser; ebenso grosse, meist klar und scharf ausgebildete Rhomboeder bildeten den Rest. Er gab die Aragonitreaktion sehr stark.

Der in der heissen Flüssigkeit gebliebene Teil war nach einigen Minuten ebenfalls ganz kristallinisch geworden und bestand aus kurzen Nadeln, zahlreichen rundlichen Körnern und wenigen Rhomboedern. Auch er gab die Aragonitreaktion.

Nach vier Tagen waren die Nadeln verschwunden und an ihre Stelle meistens körnige Aggregate getreten, neben wenigen grösseren Rhomboedern. Die Aragonitreaktion trat jetzt nicht mehr ein.

Dieser Versuch beweist ebenso wie Versuch 2, dass es lediglich von der Temperatur abhängt, ob der amorphe kohlen- saure

Kalk in kugelförmigen Aragonit bezw. Kalkspat oder in nadel-förmigen Aragonit übergeht.

Versuch 6.

(Ueberschuss an kohlen-saurem Natron; verdünnte, heisse Lösung.)

50 ccm Sodalösung wurden auf 250 ccm verdünnt und mit 25 auf das zehnfache verdünnten ccm Chlorcalciumlösung in der Siedehitze gefällt. Der Niederschlag war im ersten Augenblick amorph, wurde aber sehr schnell kristallinisch und bestand fast völlig aus 20—35 μ langen Nadeln (Fig. 4); dazwischen fanden sich wenige, nicht klar durchsichtige Rhomboeder. Er gab starke Aragonitreaktion.

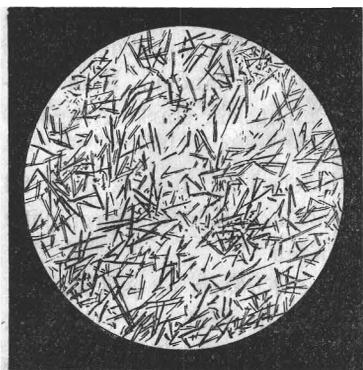


Fig. 4.

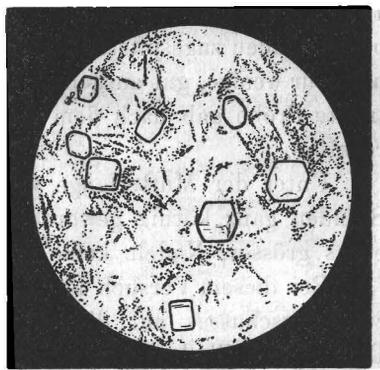


Fig. 5.

Nach drei Monaten war ein grosser Teil der Nadeln noch erhalten, die Hauptmenge bestand jetzt jedoch aus 15—20 μ grossen Rhomboedern (Fig. 5). Die Aragonitreaktion gab der Niederschlag immer noch ziemlich stark.

Die grössere Verdünnung hatte mithin im wesentlichen nur auf die Länge und die Beständigkeit der Nadeln Einfluss gehabt.

Versuch 7.

(Ueberschuss an Chlorcalcium; konzentrierte, heisse Lösung.)

50 ccm Chlorcalciumlösung wurden zum Sieden erhitzt und mit 50 ccm siedender Sodalösung schnell gemischt. Auch hier bildete sich zuerst eine klare Gallerte, die sich bald in der bei Versuch 5 beschriebenen Weise umwandelte. Der kristallinisch gewordene Niederschlag sah ebenso aus wie der bei 5 erhaltene. Nach dreitägigem Stehen unter der Mutterlauge waren keine Nadel-

chen mehr aufzufinden. Der Niederschlag gab jetzt auch die Aragonitreaktion nicht mehr.

Der Ueberschuss an Chlorcalcium hatte also auf den Verlauf der Reaktion keinen bemerkbaren Einfluss ausgeübt, beschleunigte aber die Umlagerung des gebildeten Aragonits in Kalkspat.

Versuch 7 a.

Der gleiche Versuch wurde wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass die heisse Sodalösung langsam unter stetigem Umrühren zugegeben wurde. Der Niederschlag wurde sehr schnell kristallinisch und war zu etwa zwei Drittel aus rundlichen Körnern von 1—5 μ Durchmesser, zu einem Drittel aus 5—15 μ langen, dicken, an beiden Enden zugespitzten Nadeln zusammengesetzt; ausserdem waren nur sehr wenige, gut ausgebildete Rhomboeder vorhanden. Eine abfiltrierte Probe gab nach dem Auswaschen nicht sehr starke Aragonitreaktion.

Unter der Mutterlauge war der Niederschlag bereits nach 24 Stunden ganz körnig geworden. Die einzelnen Körner waren jetzt etwas grösser, Nadeln keine mehr vorhanden.

Bei diesem Versuch ist der ungünstige Einfluss eines Chlorcalciumüberschusses auf die Aragonitbildung deutlich zu erkennen. Dass dieser Einfluss sich bei dem vorhergehenden und dem folgenden Versuch nicht so geltend gemacht hat, lässt sich wohl darauf zurückführen, dass bei der schnelleren Mischung der beiden Lösungen an manchen Stellen vorübergehend ein Ueberschuss an kohlen saurem Natron vorhanden ist.

Versuch 7 b.

Der gleiche Versuch wurde nochmals wiederholt. Der noch amorphe Niederschlag wurde zum Teil sofort in eine grössere Menge kaltes Wasser gegossen. Nachdem er kristallinisch geworden war, bestand er aus Rhomboedern von 2—10 μ Kantenlänge und ebenso grossen Kugeln; dagegen waren keine Nadeln vorhanden. Er gab die Aragonitreaktion nicht sehr stark.

Die heisse Hauptmenge wurde sehr bald kristallinisch und bestand fast nur aus Nadeln; daneben fanden sich wenige 2—5 μ grosse rundliche Körner und Rhomboeder. Dieser Niederschlag gab die Aragonitreaktion sehr stark.

Nach drei Tagen waren die Nadeln verschwunden, es zeigten sich nur noch die rundlichen Körner, die wahrscheinlich auch nichts

anderes als undeutliche Rhomboeder vorstellten. Die Aragonitreaktion trat nun nicht mehr ein.

Versuch 8.

(Ueberschuss an Chlorcalcium; verdünnte, heisse Lösung.)

25 ccm Chlorcalcium wurden auf 250 ccm verdünnt und in der Siedehitze mit 25 ccm Natriumkarbonatlösung, die ebenfalls auf 250 ccm verdünnt waren, gefällt. Der Niederschlag bestand ausschliesslich aus 10—20 μ langen Nadeln und gab die Aragonitreaktion sehr stark. Nachdem er 14 Tage unter der Mutterlauge gestanden hatte, war er noch ganz unverändert. Nach drei Monaten war er dagegen vollständig in 5—15 μ grosse, klar und scharf ausgebildete Rhomboeder übergegangen.

Die grössere Verdünnung hatte also auch hier, wie bei Versuch 6, die Entstehung von Aragonit befördert. Infolge der Anwesenheit von Chlorcalcium in der Mutterlauge waren aber in diesem Fall die Nadeln weniger beständig als bei 6.

Fassen wir die Ergebnisse aller mit neutralem kohlen-saurem Natron angestellten Versuche noch einmal kurz zusammen, so geht daraus folgendes hervor:

1. Bei niederer Temperatur scheidet sich der Aragonit stets nur in Kugeln, bei höherer stets nur in Nadeln ab.

2. Es entsteht um so mehr Aragonit, je alkalischer die Lösung ist; ein Ueberschuss an Chlorcalcium wirkt der Aragonitbildung entgegen und vermag sie unter Umständen ganz zu unterdrücken.

3. Durch Verdünnen wird in der Kälte der Einfluss eines Ueberschusses sowohl an kohlen-saurem Natron wie an Chlorcalcium abgeschwächt; in der Hitze wird dadurch in allen Fällen die Aragonitbildung begünstigt.

4. Der in der Kälte gefällte kugelförmige Aragonit geht unter der Mutterlauge in längstens 24 Stunden in Kalkspat über. Der heiss gefällte nadelförmige Aragonit ist dagegen unter den gleichen Bedingungen ziemlich beständig; er lagert sich um so schneller in Kalkspat um, je mehr Chlorcalcium die Mutterlauge enthält.

B. Fällungen mit doppeltkohlen-saurem Natron.

Die verwendete Chlorcalciumlösung enthielt 200 g wasserfreies Chlorcalcium, die Alkalilösung 75 g doppeltkohlen-saures Natron im Liter. 50 ccm Chlorcalciumlösung erfordern zur vollständigen Ausfällung 200 ccm Natriumbikarbonatlösung.

Bei den in der Hitze ausgeführten Versuchen wurde die Lösung von doppeltkohlensaurem Natron auf 95° erwärmt, wobei noch kein wesentlicher Verlust an Kohlensäure eintrat; die Chlorcalciumlösung wurde kochend angewandt.

Versuch 9.

(Ueberschuss an Natriumbikarbonat; konzentrierte, kalte Lösung.)

100 ccm Natriumbikarbonatlösung wurden bei 15° mit 25 ccm Chlorcalciumlösung versetzt. Es entstand sofort ein amorpher, aus bräunlichen Flocken bestehender Niederschlag, ohne dass sich Kohlensäure entwickelte. Erst nach Verlauf von etwa zwei Minuten zeigten sich die ersten Blasen, deren Menge beim Umrühren sehr zunahm. Eine aufgekochte Probe bestand aus undeutlichen Körnern und Nadeln.

Nach fünf Minuten begann der Niederschlag kristallinisch zu werden. Eine nach einer Viertelstunde aufgekochte Probe war zu gleichen Teilen aus Kugeln von $15\text{--}20\mu$ Durchmesser, $5\text{--}20\mu$ grossen Rhomboedern und büschelförmig gruppierten Nadeln zusammengesetzt.

Der in der kalten Flüssigkeit verbliebene Niederschlag bestand zur Hälfte aus sehr gleichmässig $10\text{--}15\mu$ grossen Kugeln, zur Hälfte aus ebenso grossen Rhomboedern. Die Kugeln gaben die Aragonitreaktion. Nach 24 Stunden waren noch Rhomboeder von $15\text{--}20\mu$ Kantenlänge vorhanden, sowie kugelige Aggregate solcher. Der Niederschlag gab jetzt die Aragonitreaktion nicht mehr.

Wie bei dem entsprechenden Versuch mit neutralem kohlensaurem Natron (1) hatte sich demnach auch hier in der Kälte neben Kalkspat Aragonit in Kugelform abgeschieden.

Versuch 10.

(Ueberschuss an Natriumbikarbonat; verdünnte, kalte Lösung.)

100 ccm Natriumbikarbonatlösung wurden auf 250 ccm verdünnt und bei 15° 25 ccm Chlorcalciumlösung, die gleichfalls auf 250 ccm verdünnt waren, hinzugefügt. Die Mischung stellte eine milchige Flüssigkeit dar. Der Niederschlag war zunächst völlig amorph; beim Umrühren ballte er sich zu grösseren Flocken zusammen. Nach zehn Minuten zeigten sich einzelne grössere Rhomboeder von 10μ Kantenlänge, zahllose kleine und wenige Kugeln von $2\text{--}3\mu$ Durchmesser.

Nach 20 Minuten war der Niederschlag ganz zusammengefallen. Jetzt begann auch eine schwache Kohlensäureentwicklung, die langsam anhielt. Der Niederschlag bestand hauptsächlich aus 5—15 μ grossen, klar und scharf ausgebildeten Rhomboedern; ausserdem waren aber auch noch viele von 1—2 μ Kantenlänge vorhanden. Nach einer Stunde waren die Rhomboeder 10—20 μ gross geworden; dazwischen zeigten sich sehr vereinzelt Kugeln von gleicher Grösse. In einer mit Kobaltnitrat gekochten Probe wurden nur die wenigen Kugeln gefärbt.

Der Niederschlag wurde nunmehr abfiltriert und ein Teil des Filtrates im Reagenzglas gekocht. Hierdurch fiel unter starker Kohlensäureentwicklung ein geringer Niederschlag, der ganz aus sechsstrahligen Sternen von der Form der Schneekristalle zusammengesetzt war. Der beim Kochen des gesamten Filtrates in einem Kochfläschchen gebildete Niederschlag bestand neben wenigen Sternen aus rundlichen bis sechseckigen Scheiben, in deren Mitte sich ebenso wie bei den Sternen eine kleine Kugel oder ein Rhomboederchen befand (vgl. Fig. 6 u. 7). Scheiben wie Sterne gaben starke Aragonitreaktion.

Die gleichen Sterne und Scheiben sind auch schon von ROSE¹, sowie von VATER² erhalten worden. Beide erklären sie für Kalkspat. Da sie aber die Aragonitreaktion geben, glaube ich, dass sie ihrer Substanz nach mit den in der Kälte entstehenden Kugeln identisch sind und demnach eine besondere Ausbildungsform des Aragonits vorstellen.

Durch die grössere Verdünnung ist bei diesem Versuch die Aragonitbildung sehr zurückgedrängt worden.

Versuch 11.

(Ueberschuss an Chlorcalcium; konzentrierte, kalte Lösung.)

50 ccm Chlorcalciumlösung wurden bei 15° mit 100 ccm Natriumbikarbonatlösung versetzt. Der Niederschlag war anfangs völlig amorph und bestand nur aus bräunlichen Flocken. Sehr bald begann eine schwache Kohlensäureentwicklung, die langsam

¹ G. ROSE, Ueber die Umstände, unter denen der kohlen saure Kalk sich in seinen heteromorphen Zuständen, als Kalkspat, Aragonit und Kreide abscheidet. Pogg. Ann. 111, 162 (1860).

² H. VATER, Die scheibenförmigen Kristalliten des Calciumcarbonates. Zeitschr. f. Kryst. 27, 477 (1896). Hier sind auch die älteren Angaben über das Vorkommen solcher Scheiben ausführlich berücksichtigt.

fortdauerte. Eine sofort aufgekochte Probe zeigte unter dem Mikroskop fast nur kurze Nadelchen und gab die Aragonitreaktion.

Nach einer Viertelstunde bestand die Hauptmenge des Niederschlags aus Kugeln von 2–15 μ Durchmesser, daneben waren aber auch zahlreiche Rhomboeder von etwa 10 μ Kantenlänge vorhanden. Die Kugeln gaben die Aragonitreaktion. Nach einer Stunde war keine weitere Aenderung eingetreten. Nach 24 stündigem Stehen unter der Mutterlauge waren die Kugeln in Kristallaggregate übergegangen, die die Aragonitreaktion nicht mehr gaben.

Gegenüber dem entsprechenden Versuch mit neutralem kohlen-saurem Natron (3) waren also hier trotz des Ueberschusses an Chlorcalcium doch Kugeln gebildet worden.

Versuch 12.

(Ueberschuss an Chlorcalcium; verdünnte, kalte Lösung.)

25 ccm Chlorcalciumlösung wurden auf 250 ccm verdünnt und bei 15° mit 50 ccm Natriumbikarbonatlösung, die gleichfalls auf 250 ccm verdünnt waren, gefällt. Die Mischung blieb noch einige Augenblicke durchscheinend, wenn auch sehr trüb. Die Trübung nahm schnell zu, und nach einer Minute war die Flüssigkeit milchig undurchsichtig geworden. Nach fünf Minuten begann der Niederschlag auch ohne Umrühren sich zusammenzuballen, und nach etwa 20 Minuten traten die ersten Kohlensäurebläschen auf. Der Niederschlag war jetzt ganz zusammengefallen und die darüberstehende Flüssigkeit nur noch wenig getrübt. Unter dem Mikroskop zeigten sich hauptsächlich klare und scharfe Rhomboeder von 5–15 μ Kantenlänge und nur ganz wenige Kugeln. Diese waren nach dem Kochen mit Kobaltnitratlösung gefärbt, was aber nur unter dem Mikroskop zu sehen war.

Aus der vom Niederschlage abfiltrierten Mutterlauge schieden sich beim schnellen Aufkochen im Reagenzglase sehr schön ausgebildete sechsstrahlige Sterne von 15–25 μ Durchmesser ab (Fig. 6).

Eine andere Probe wurde in eine grössere Menge siedendes Wasser eingetroppt. Hierdurch bildeten sich ausschliesslich 5–20 μ grosse, am Rande meist etwas gekerbte Scheiben, die in der Mitte ein kleines, rundliches Korn enthielten (Fig. 7). Nadeln waren in beiden Fällen nicht entstanden. Sterne wie Scheiben gaben die Aragonitreaktion sehr stark.

Auch hier war, wie bei Versuch 10, durch die Verdünnung die Bildung von Kugeln zurückgehalten worden.

Versuch 13.

(Ueberschuss an Natriumbikarbonat; konzentrierte, heisse Lösung.)

200 ccm Natriumbikarbonatlösung wurden auf 95° erhitzt, wobei nur wenig Kohlensäure entwich, und unter Umrühren ziemlich schnell mit 50 ccm kochender Chlorcalciumlösung versetzt. Unter starkem Aufschäumen entwich sehr viel Kohlensäure, die Temperatur sank dabei auf 85° . Der sofort kristallinisch ausfallende Niederschlag bestand aus 5—40 (meist 20—30) μ langen, garbenförmig vereinigten Nadeln. Dazwischen zeigten sich nur ganz wenige 5—10 μ grosse, klar durchsichtige Rhomboeder. Eine sofort

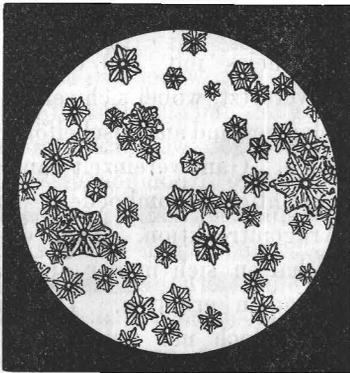


Fig. 6.

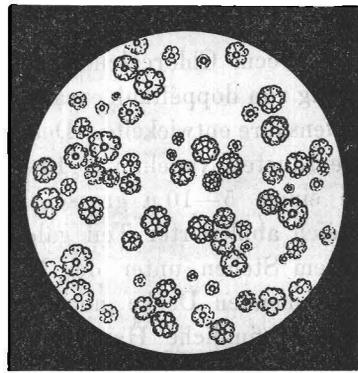


Fig. 7.

abfiltrierte und ausgewaschene Probe gab die Aragonitreaktion sehr stark. Der Rest blieb unter der Mutterlauge stehen. Nach 24 Stunden waren die Nadeln zum grössten Teil verschwunden und an ihre Stelle Rhomboeder von durchschnittlich 5 μ Kantenlänge getreten. Nach weiteren drei Tagen waren gar keine Nadeln mehr vorhanden. Der Niederschlag gab jetzt auch die Aragonitreaktion nicht mehr.

In der Hitze hatte sich also trotz der grossen Menge freier Kohlensäure fast ausschliesslich Aragonit in Nadelform gebildet.

Versuch 14.

(Ueberschuss an Natriumbikarbonat; verdünnte, heisse Lösung.)

100 ccm Natriumbikarbonatlösung wurden auf 250 ccm verdünnt und heiss mit 25 ccm Chlorcalciumlösung, die ebenfalls auf 250 ccm verdünnt waren, versetzt. Unter starker Kohlensäureentwicklung entstand sofort ein kristallinischer Niederschlag, der aus

40—70 μ langen Nadeln und nur aus sehr wenigen klar durchsichtigen und scharf ausgebildeten Rhomboedern von 7—10 μ Kantenlänge zusammengesetzt war. Eine sofort in kaltes Wasser gegossene Probe sah genau ebenso aus. Der Niederschlag gab die Aragonitreaktion sehr stark, auch noch, nachdem er 10 Tage unter der Mutterlauge gestanden hatte; sein Aussehen war dabei unverändert geblieben.

Auch bei diesem Versuch war demnach trotz der freien Kohlensäure fast nur Aragonit entstanden.

Versuch 15.

(Ueberschuss an Chlorcalcium; konzentrierte, heisse Lösung.)

50 ccm Chlorcalciumlösung wurden heiss mit 100 ccm der Lösung von doppelkohlensaurem Natron versetzt, wobei sich sehr viel Kohlensäure entwickelte. Der Niederschlag bestand aus büschelförmig angeordneten Nadeln von 10—30 μ Länge. Ganz vereinzelt fanden sich einige 5—10 μ grosse, klar durchsichtige Rhomboeder. Ein sogleich abfiltrierter Teil gab starke Aragonitreaktion. Nach dreitägigem Stehen unter der Mutterlauge hatten sich in der obenauf schwimmenden Decke noch zahlreiche Nadeln erhalten. Die am Boden befindliche Hauptmenge bestand jedoch nur aus 5—10 μ grossen rundlichen Körnern und Rhomboedern; diese gaben die Aragonitreaktion nicht mehr.

Auch hier war somit zunächst Aragonit gebildet worden, der sich aber verhältnismässig schnell in Kalkspat umwandelte.

Versuch 16.

(Ueberschuss an Chlorcalcium; verdünnte, heisse Lösung.)

25 ccm Chlorcalcium, auf 250 ccm verdünnt, wurden siedendheiss mit 50 ccm Natriumbikarbonatlösung, die auch auf 250 ccm verdünnt waren, gefällt. Hierbei entwickelte sich sehr viel Kohlensäure. Der Niederschlag bestand aus einzelnen 30—60 μ langen Nadeln und wenigen 5—10 μ grossen Rhomboedern, deren Zahl etwas grösser als bei dem vorigen Versuch war (Fig. 8). Er gab die Aragonitreaktion sehr stark. Nach einem Monat schien er noch unverändert und gab auch noch immer die Aragonitreaktion. Nach drei Monaten waren nur noch sehr wenige Nadeln erhalten, die Hauptmenge bestand aus 10—20 μ grossen, zum Teil gut ausgebildeten Rhomboedern.

Durch die grössere Verdünnung war mithin der Einfluss des Chlorcalciums auf die Umlagerung des Aragonits abgeschwächt.

Die mit doppeltkohlen-saurem Natron angestellten Versuche haben sonach ergeben:

1. In der Hitze scheidet sich der kohlen-saure Kalk trotz der grossen Menge Kohlensäure, die bei der Fällung frei wird, als Aragonit in Nadeln aus; in der Kälte wird um so mehr Kalkspat gebildet, je verdünnter die Lösung ist.

2. Der kalt gefällte Aragonit lagert sich in allen Fällen sehr bald in Kalkspat um; der heiss gefällte thut dies um so schneller, je mehr Chlorcalcium die Mutter-lauge enthält und je konzentrierter sie ist.

Im übrigen zeigte sich kein Unterschied gegenüber den Versuchen mit neutralem kohlen-saurem Natron, und das für diese Gesagte gilt auch hier.

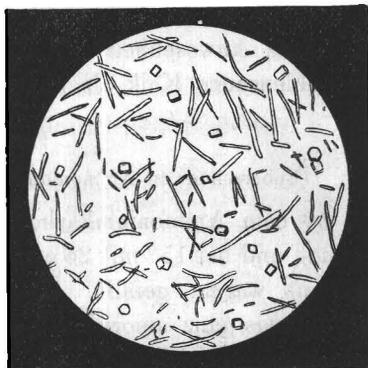


Fig. 8.

C. Fällungen mit kohlen-saurem Ammon.

Die angewandte Chlorcalciumlösung enthielt wie bei den früheren Versuchen 200 g wasserfreies Chlorcalcium, die Ammoniumkarbonat-lösung 150 g festes kohlen-saures Ammon und die Ammoniakflüssig-keit 60 g Ammoniak im Liter.

Unter der Voraussetzung, dass dem festen kohlen-saurem Ammon die Formel $NH_4HCO_3 + NH_4CO_2NH_2$ zukommt, sind zur vollständigen Ausfällung von 50 ccm Chlorcalciumlösung 67 ccm Ammonium-karbonatlösung oder 52 ccm und 13 ccm Ammoniakflüssigkeit er-forderlich.

Bei den in der Hitze ausgeführten Versuchen wurde die Lösung von kohlen-saurem Ammon schnell auf 75° erwärmt, wodurch noch keine bedeutende Zersetzung herbeigeführt wurde; die Chlorcalcium-lösung wurde kochend angewandt.

Versuch 17.

(Ueberschuss an Ammoniumkarbonat; konzentrierte, kalte Lösung.)

75 ccm Ammoniumkarbonatlösung wurden bei 15° mit 50 ccm Chlorcalciumlösung versetzt. Unter starker Kohlensäureentwicklung

fiel ein dicker gelatinöser Niederschlag, der völlig aus amorphen, bräunlichen Flocken bestand. Nach 10 Minuten war er ganz kristallinisch geworden und zeigte sich jetzt unter dem Mikroskop als nur aus Kugeln von 5—20 μ Durchmesser zusammengesetzt; Rhomboeder fehlten vollständig. Eine abfiltrierte Probe gab starke Aragonitreaktion.

Nach 24 stündigem Stehen unter der Mutterlauge hatten sich die Kugeln vollständig umgelagert; die Aragonitreaktion trat jetzt nicht mehr ein.

Trotz Anwesenheit von viel freier Kohlensäure hatte sich also der kohlen saure Kalk als kugelförmiger Aragonit abgeschieden.

Versuch 18.

(Ueberschuss an Ammoniumkarbonat; verdünnte, kalte Lösung.)

50 ccm Ammoniumkarbonatlösung wurden mit 200 ccm Wasser versetzt und bei 15° mit 25 ccm Chlorcalciumlösung, die auf 250 ccm verdünnt waren, gefällt. Der sofort sich bildende Niederschlag war anfangs ganz amorph. Nach Verlauf einiger Zeit trat schwache Kohlensäureentwicklung ein. Nach einer Viertelstunde war der Niederschlag zum Teil immer noch amorph, doch waren auch schon viele Rhomboeder vorhanden. Nach einer halben Stunde war er ganz kristallinisch geworden und bestand nun ausschliesslich aus 15—30 μ grossen Rhomboedern. Er gab infolge dessen auch nicht die Aragonitreaktion.

Durch die grössere Verdünnung war somit die Aragonitbildung vollkommen unterdrückt worden.

Versuch 19.

(Ueberschuss an Chlorcalcium; konzentrierte, kalte Lösung.)

50 ccm Chlorcalciumlösung wurden bei 15° mit 50 ccm der Lösung von kohlen saurem Ammon gefällt. Der Verlauf der Reaktion war im wesentlichen derselbe wie bei Versuch 17. Der zuerst entstehende amorphe Niederschlag wurde innerhalb 10 Minuten kristallinisch und bestand grösstenteils aus 5—20 μ grossen Kugeln, ausserdem waren zahlreiche sehr kleine (0,5 μ) Körnchen vorhanden; Rhomboeder waren nicht zu erkennen. Eine abfiltrierte Probe gab starke Aragonitreaktion. Nach 24 Stunden trat diese nicht mehr ein, ein Zeichen, dass die Umlagerung in Kalkspat vollendet war.

Trotz des Ueberschusses an Chlorcalcium hatten sich also hauptsächlich Kugeln gebildet.

Versuch 20.

(Ueberschuss an Chlorcalcium; verdünnte, kalte Lösung.)

28 ccm Chlorcalciumlösung wurden auf 250 ccm verdünnt und mit 25 ccm Ammoniumkarbonatlösung, die ebenfalls auf das Zehnfache verdünnt waren, versetzt. Der zuerst amorphe Niederschlag war nach einer Viertelstunde kristallinisch geworden und bestand fast nur aus 5 μ . grossen unregelmässigen Körnern, dazwischen zeigten sich einzelne gut ausgebildete Rhomboeder von 15–20 μ . Kantenlänge und ganz wenige ebenso grosse Kugeln. Nach dem Kochen mit Kobaltnitrat war makroskopisch keine Färbung zu bemerken, unter dem Mikroskop erschienen die Kugeln gefärbt.

Durch die stärkere Verdünnung war mithin auch bei diesem Versuch die Aragonitbildung sehr zurückgedrängt.

Versuch 21.

(Ueberschuss an Ammoniumkarbonat; konzentrierte, heisse Lösung.)

75 ccm Ammoniumkarbonatlösung wurde auf 75° erwärmt und mit 50 ccm siedender Chlorcalciumlösung versetzt. Unter starker Kohlensäureentwicklung fiel ein sofort kristallinischer Niederschlag, der nur aus Rhomboedern von meist 3–6 μ . Kantenlänge bestand und keine Aragonitreaktion gab.

In Uebereinstimmung mit den Angaben ADLER's war also hauptsächlich in der Hitze kein Aragonit entstanden.

Versuch 22.

(Ueberschuss an Ammoniumkarbonat; verdünnte, heisse Lösung.)

50 ccm der Lösung von kohlensaurem Ammon wurden auf 250 ccm verdünnt und in der Hitze mit 25 ccm Chlorcalciumlösung, gleichfalls auf 250 ccm verdünnt, gefällt. Der unter starker Kohlensäureentwicklung entstehende Niederschlag war sogleich kristallinisch und bestand zu gleichen Teilen aus 5–10 μ . grossen Rhomboedern und kurzen, büschelig vereinigten Nadeln. Er gab die Aragonitreaktion. Nach einem Monat erschien er im wesentlichen noch unverändert; nach zwei Monaten war er vollständig in Kalkspat umgewandelt und gab die Aragonitreaktion nicht mehr.

Infolge stärkerer Verdünnung war also wieder Aragonit gebildet worden.

Versuch 23.

(Ueberschuss an Chlorcalcium; konzentrierte, heisse Lösung.)

50 ccm Chlorcalciumlösung wurden in der Hitze mit 50 ccm Ammoniumkarbonatlösung gefällt. Der unter starker Kohlensäureentwicklung entstehende Niederschlag war sofort kristallinisch und bestand aus 5—10 μ grossen, gut ausgebildeten Rhomboedern und aus undeutlichen Körnern; er gab keine Aragonitreaktion.

Versuch 24.

(Ueberschuss an Chlorcalcium; verdünnte, heisse Lösung.)

25 ccm Chlorcalciumlösung wurden auf 250 ccm verdünnt und in der Hitze mit 25 ccm Ammoniumkarbonatlösung, die auch auf



Fig. 9.

250 ccm verdünnt waren, versetzt. Unter starker Kohlensäureentwicklung fiel ein kristallinischer Niederschlag, der etwa zur Hälfte aus klar und scharf ausgebildeten Rhomboedern von 15 μ Kantenlänge, zur Hälfte aus büschelig vereinigten Nadeln zusammengesetzt war (Fig. 9). Derselbe gab die Aragonitreaktion sehr stark. Nach 14 Tagen war er noch unverändert;

nach einem Monat zeigte ein Teil der Nadeln beginnenden Zerfall. Nach 50 Tagen waren immer noch ziemlich viel Nadeln vorhanden, auch gab der Niederschlag noch die Aragonitreaktion. Nach weiteren drei Wochen war jedoch die Umwandlung in Kalkspat vollendet.

Wie bei Versuch 22 war somit auch in diesem Fall bei stärkerer Verdünnung Aragonit gebildet worden.

Versuch 25.

(Ueberschuss an Ammoniak; konzentrierte, kalte Lösung.)

75 ccm Ammoniumkarbonatlösung wurden mit 50 ccm Ammoniak versetzt und bei 15° 50 ccm Chlorcalciumlösung zugegeben. Es schied sich sofort eine völlig amorphe, durchscheinende Gallerte ab. Nach einer Viertelstunde war der grösste Teil des Niederschlages noch amorph, ein Teil war aber bereits in Kugeln übergegangen. Nach fünf Stunden waren nur noch wenige amorphe Flocken

erhalten, im übrigen bestand der ganze Niederschlag nur aus Kugeln von bis zu 40 μ Durchmesser. Er gab die Aragonitreaktion sehr stark. Nach zweitägigem Stehen unter der Mutterlauge waren die Kugeln zum grössten Teil noch vorhanden, während nach vier Tagen nur noch wenige aufzufinden waren.

Vergleicht man das Ergebnis dieses Versuchs mit dem bei 17 erhaltenen, so sieht man, dass der Ueberschuss an freiem Ammoniak lediglich die Beständigkeit der Kugeln beeinflusst hat, die in diesem Fall eine ungewöhnlich grosse war.

Versuch 26.

(Ueberschuss an Ammoniak; verdünnte, kalte Lösung.)

50 ccm der Lösung von kohlen-saurem Ammon wurden mit 25 ccm Ammoniak versetzt, das Ganze auf 250 ccm verdünnt, und mit 25 ccm Chlorcalciumlösung, die ebenfalls auf 250 ccm verdünnt waren, gefällt. Der sogleich entstehende Niederschlag war vollständig amorph. Nach einer halben Stunde war er im wesentlichen unverändert, nach einer Stunde jedoch ganz kristallinisch. Er bestand jetzt fast nur aus Rhomboedern von 10—20 μ Kantlänge, die meist klar und scharf ausgebildet waren, und wenigen bis zu 10 μ grossen Kugeln. Nach dem Kochen mit Kobaltnitrat war mit blossem Auge keine Färbung zu bemerken, unter dem Mikroskop erwiesen sich aber die Kugeln als gefärbt.

Durch die grössere Verdünnung wurde die Aragonitbildung, wenn auch nicht wie bei Versuch 18 vollständig unterdrückt, so doch stark zurückgedrängt.

Versuch 27.

(Ueberschuss an Ammoniak; verdünnte, kalte Lösung.)

50 ccm Ammoniumkarbonatlösung wurden mit 200 ccm Ammoniak versetzt und bei 15° mit 25 ccm Chlorcalciumlösung, die auf 250 ccm verdünnt waren, gefällt. Der Verlauf der Reaktion war im allgemeinen derselbe wie bei dem vorigen Versuch, nur ging die Umwandlung des amorphen Niederschlages langsamer vor sich. Der völlig kristallinisch gewordene Niederschlag bestand hauptsächlich aus Rhomboedern von der verschiedensten Grösse, die nur zum kleinsten Teil gut ausgebildet, sondern meist zu vielen miteinander verwachsen waren; daneben waren auch ziemlich zahlreiche bis 40 μ grosse Kugeln vorhanden. Nach 24 Stunden waren die

Kugeln grösstenteils noch vorhanden, sehr wenige auch noch nach zwei Tagen.

Der grössere Ueberschuss an Ammoniak hatte also ebenso wie bei dem vorhergehenden Versuch die Bildung von Kugeln begünstigt.

Versuch 28.

(Ueberschuss an Ammoniak; konzentrierte, heisse Lösung.)

75 ccm Ammoniumkarbonatlösung wurden mit 50 ccm Ammoniak versetzt, auf 75° erwärmt und mit 50 ccm siedender Chlorcalciumlösung gefällt. Unter starkem Aufschäumen entstand ein zunächst amorpher Niederschlag, der aber in wenigen Sekunden kristallinisch wurde. Er bestand mit Ausnahme sehr weniger 5—20 μ grosser, gut ausgebildeter Rhomboeder nur aus büschelig gehäuften Nadeln. Die Aragonitreaktion gab er sehr stark. Nach dreiwöchigem Stehen unter der Mutterlauge waren die Nadeln zum Teil bereits zerfallen, gaben aber die Aragonitreaktion immer noch ziemlich stark. Nach weiteren drei Wochen trat diese nicht mehr ein; der Niederschlag war nun ganz körnig geworden.

Vergleicht man diesen Versuch mit dem entsprechenden Versuch 21, so erkennt man, dass durch den Zusatz von Ammoniak die Bildung von Aragonit sehr befördert worden ist.

Versuch 29.

(Ueberschuss an Ammoniak; verdünnte, heisse Lösung.)

50 ccm Ammoniumkarbonatlösung wurden mit 25 ccm Ammoniak versetzt, auf 250 ccm verdünnt und in der Hitze mit 25 ccm Chlorcalciumlösung, die gleichfalls auf 250 ccm verdünnt waren, gefällt. In dem Niederschlage zeigten sich neben sehr wenigen amorphen Flocken und vereinzelt 5—10 μ grossen klaren Rhomboedern nur büschelförmig verzweigte Nadeln. Nach zwei Monaten war er noch ganz unverändert.

Im Vergleich mit Versuch 22 war also auch hier mehr Aragonit gebildet worden.

Fassen wir die Ergebnisse der Fällungen mit kohlensaurem Ammon kurz zusammen, so zeigt sich folgendes:

1. Bei Anwendung konzentrierter Lösungen wird in der Kälte vorzugsweise kugelförmiger Aragonit, in der Hitze nur Kalkspat gebildet.

2. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich der kohlen saure Kalk in der Kälte als Kalkspat, in der Hitze dagegen auch als Aragonit ab.

3. Die Gegenwart von freiem Ammoniak begünstigt in der Kälte die Entstehung von kugelförmigem, in der Hitze die von nadelförmigem Aragonit.

Soweit es sich um das Verhalten konzentrierter Lösungen handelt, stimmen die von mir erhaltenen Resultate mit den Angaben ADLER's¹ überein, ebenso bei verdünnten kalten Lösungen. Dagegen trifft seine Behauptung, dass in der Hitze niemals Aragonit entstehe, für die verdünnten Lösungen nicht zu.

Vergleicht man die Wirkung des kohlen sauren Ammons mit der des kohlen sauren Natrons, so ist das verschiedene Verhalten der konzentrierten heissen Lösungen besonders bemerkenswert; während sich bei Anwendung von kohlen saurem Natron der kohlen saure Kalk als Aragonit abscheidet, entsteht mit kohlen saurem Ammon unter den gleichen Bedingungen nur Kalkspat. Dies verschiedene Verhalten kann nicht, wie dies von ADLER geschieht, auf die Dissoziation des kohlen sauren Ammons zurückgeführt werden, da freie Kohlensäure die Bildung von Aragonit nicht hindert (Versuch 13) und freies Ammoniak sie sogar befördert (Versuch 28). Es bedarf noch weiterer Untersuchungen, ehe sich eine befriedigende Antwort auf diese Frage geben lässt.

II. Einwirkung des kohlen sauren Kalkes auf die Lösungen von Schwermetallen.

Obleich eine genaue Kenntniss der Einwirkung des kohlen sauren Kalkes auf Salzlösungen für viele Fragen von grösster Bedeutung ist, sind eingehendere Untersuchungen darüber nur selten angestellt worden. Es handelt sich hier vor allem um geologische und mineralogische Probleme. So pflegt man, um nur ein Beispiel anzuführen, die Entstehung vieler Erzlagerstätten, besonders solcher, auf denen die Erze als Karbonate wie Eisenspat, Galmei u. s. w. vorkommen, auf eine derartige Einwirkung zurückzuführen.

Die Fragen, welche hier in Betracht kommen, sind wesentlich dreierlei Art:

1. Welche Metalle werden durch kohlen sauren Kalk gefällt?
2. In welcher Form werden die Metalle gefällt?

¹ Siehe S. 7.

3. Wirken die verschiedenen Modifikationen des kohlensauren Kalkes auf die gleiche Lösung gleich oder verschieden?

Die bisher ausgeführten Arbeiten beschäftigen sich mit einer einzigen Ausnahme (KLEMENT) nur mit der Beantwortung der beiden ersten Fragen.

Versuche, durch Einwirkung von kohlensaurem Kalk auf die Lösung eines Schwermetalls das Karbonat des letzteren darzustellen, wurden zuerst von BEQUEREL¹ angestellt. Da es ihm darauf ankam, möglichst grosse, gut ausgebildete Kristalle zu erhalten, die nach Form und Zusammensetzung gut bestimmt werden konnten, liess er Stücke Kalkstein oder Kreide Wochen oder Monate, ja selbst Jahre lang in der Lösung des betreffenden Metalls liegen. Es gelang ihm auf diese Weise aus Lösungen von Bleinitrat oder Chlorblei kohlensaures Blei in der Form des Cerussits zu bekommen; aus Kupfernitrat erhielt er Gerhardtit, basisch salpetersaures Kupfer, ebenso aus Kupfervitriol Brochantit, basisch schwefelsaures Kupfer. Nach DEBRAY² entsteht bei der Einwirkung einer Lösung von Kupfernitrat auf Kreide im geschlossenen Gefäss zunächst doppeltkohlensaurer Kalk und Gerhardtit, der schliesslich in Kupferlasur übergeht. SENARMONT³ konnte durch Erhitzen von Kalkstein mit Eisenchlorür, Manganchlorür oder Chlorzink auf 130—200° Eisenpat, Manganspat und Zinkspat darstellen. Durch längere Einwirkung einer Eisenchloridlösung auf Kalkstein bei 300° erhielt er Eisenoxyd. Nach TSCHERMAK⁴ fällt Kalkspat aus einer Lösung von Kupferchlorid das Kupfer als Malachit aus. Wendet man dagegen Kupferchlorür an, so erhält man Kupferoxydul als Pseudomorphose nach Kalkspat (KNOP)⁵. MEUNIER⁶ fand, dass Kalkspat aus der Lösung eines Eisensalzes Eisenhydroxyd ausfällt; aus der Lösung eines Mangansalzes entstand ein analoger Niederschlag nur bei Anwesenheit von etwas Eisen.

¹ C. BEQUEREL, Ueber die durch Berührung der festen und flüssigen Körper hervorgerufenen chemischen Wirkungen. *J. f. pr. Ch.* 56, 471 (1852). — C. BEQUEREL, Ueber chemische Verbindungen, welche beim langsamen Aufeinanderwirken fester und flüssiger Körper entstehen. *J. f. pr. Ch.* 59, 7 (1853).

² BRAUNS, *Chemische Mineralogie* S. 259.

³ BRAUNS, *Chemische Mineralogie* S. 268 und 269.

⁴ BRAUNS, *Chemische Mineralogie* S. 259 (TSCHERMAK's mineral. Mitteilungen 1873, S. 41).

⁵ BRAUNS, *Chemische Mineralogie* S. 260.

⁶ BRAUNS, *Chemische Mineralogie* S. 260. MEUNIER, *Compt. rend.* 111, 661 (1890).

Dass Kalkspat und Aragonit unter Umständen eine verschiedene Wirkung haben können, geht aus den Untersuchungen von KLEMENT¹ über die Dolomitbildung hervor. Dieser fand nämlich, dass Magnesiumsalze wohl durch Aragonit, nicht aber durch Kalkspat gefällt werden. Es sind dies auch die einzigen quantitativen Versuche, welche bisher angestellt worden sind.

A. Qualitative Versuche.

Ich stellte zunächst einmal durch einfache qualitative Versuche fest, welche Metalle durch kohlelsauren Kalk überhaupt gefällt werden.

Es wurden gewöhnlich drei Parallelversuche gemacht, einer mit natürlichem Kalkspat, einer mit Aragonit und einer mit künstlich gefälltem kohlelsaurem Kalk.

Der natürliche Kalkspat war isländischer Doppelspat, der fein zerrieben und gebeutelt wurde. Das Pulver besass im Mittel eine Korngrösse von 9—13 μ .

Als Aragonit wurden grosse klare, aber etwas gelblich gefärbte Kristalle von Bilin verwendet, die ebenfalls fein zerrieben und gebeutelt wurden. Die Korngrösse betrug im Mittel 5—13 μ .

Der künstlich gefällte kohlelsaure Kalk war ein von E. MERCK in Darmstadt bezogenes Präparat. Er bestand aus klar und scharf ausgebildeten, fast gleichgrossen Rhomboedern von 10 μ Kantenlänge; dazwischen waren nur sehr wenige grössere bis zu 40 μ Kantenlänge vorhanden.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, dass die abgewogene Menge Calciumkarbonat mit der Lösung des betreffenden Salzes geschüttelt oder gekocht wurde. Die angewandte Kalkmenge betrug meist um ein Viertel mehr als zur vollständigen Ausfüllung theoretisch erforderlich war.

Als Schüttelgefässe wurden starkwandige Glasröhren von 18 mm Durchmesser und 18 cm Länge benutzt, die mit gut passenden Kautschukstopfen verschlossen wurden. Diese Röhren besaßen ein Fassungsvermögen von ungefähr 50 ccm. 8—10 solcher Röhren wurden in geeigneter Weise an einer Scheibe von Zinklech befestigt, worauf diese durch eine Turbine in langsame Umdrehung versetzt wurde. Durch die hin und her gleitende Luftblase wurde der

¹ C. KLEMENT, Ueber die Bildung des Dolomits. TSCHERMAK's mineral. und petrogr. Mitteilungen N. F. 14, 526 (1895).

Berichte XIII. 1902.

kohlensaure Kalk in der Flüssigkeit ganz gleichmässig verteilt. Um bei konstanter Temperatur arbeiten zu können, wurde die ganze Vorrichtung in einen Thermostaten gesetzt.

Mangan.

Die Lösung enthielt 24 g $MnSO_4 + 5 H_2O$ im Liter.

1. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden mit 40 ccm Mangansulfatlösung anhaltend gekocht. Noch nach halbstündigem Kochen gab das Filtrat mit Schwefelammonium einen starken Niederschlag.

2. Der gleiche Versuch mit 0,5 g Aragonit hatte dasselbe Ergebnis.

3. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden mit 40 ccm Mangansulfatlösung bei 15° geschüttelt. Nach 48 Stunden liess sich in der Lösung mit Schwefelammonium noch Mangan nachweisen.

3a. Der gleiche Versuch mit 0,5 g Kalkspat (MERCK), sowie

4. mit 0,5 g Aragonit ausgeführt, hatte dasselbe Ergebniss.

Die Rückstände waren bei sämtlichen Versuchen manganhaltig.

Kalkspat und Aragonit zeigten somit in qualitativer Hinsicht das gleiche Verhalten. Durch beide wird Mangan aus seinen Lösungen zum Teil gefällt. Die Behauptung MEUNIER's¹, dass Mangan von kohlensaurem Kalk nur bei Gegenwart von Eisen niederschlagen werde, ist also nicht zutreffend.

Zink.

Die angewandte Lösung enthielt 29 g $ZnSO_4 + 7 H_2O$ im Liter.

1. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden mit 40 ccm Zinksulfatlösung anhaltend gekocht. Nach einer halben Stunde gab Schwefelammonium im Filtrate noch einen starken Niederschlag.

2. Der gleiche Versuch wurde mit 0,5 g Aragonit angestellt. Nach halbstündigem Kochen gab Schwefelammonium noch einen beträchtlichen Niederschlag, der aber doch wesentlich geringer als bei 1 war.

3. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden mit 40 ccm Zinksulfatlösung bei 15° geschüttelt. Noch nach 48 Stunden gab Schwefelammonium einen starken Niederschlag.

¹ Siehe S. 32.

3a. Der gleiche Versuch mit 0,5 g Kalkspat (MERCK), sowie

4. mit 0,5 g Aragonit ausgeführt, ergab dasselbe Resultat.

Die Rückstände enthielten bei allen Versuchen Zink.

Zink wird demnach aus seinen Lösungen, ebenso wie Mangan, nur teilweise gefällt und zwar durch Aragonit anscheinend etwas leichter als durch Kalkspat, jedoch ist der Unterschied nicht sehr gross.

Kobalt.

Die Lösung enthielt $29 \text{ g } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ im Liter.

1. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden mit 40 ccm Kobaltnitratlösung versetzt und anhaltend gekocht. Der kohlen saure Kalk blieb während einiger Minuten ganz unverändert; erst nach etwa 10 Minuten langem Kochen begann er sich allmählich hellblau zu färben. Die Lösung war auch nach halbstündigem Kochen noch rosa gefärbt.

2. Der gleiche Versuch wurde mit 0,5 g Aragonit ausgeführt. Sobald die Lösung zu kochen anfang, entstand ein lilafarbener Niederschlag, der bei weiterem Erhitzen noch dunkler wurde. Die Lösung war nach einer halben Stunde noch rosa gefärbt.

3. 0,5 g Kalkspat wurden mit 10 ccm Kobaltnitratlösung und 30 ccm Wasser versetzt und anhaltend gekocht. Nach einer halben Stunde gab Schwefelammonium im Filtrate einen starken, nach einer Stunde immer noch einen geringen Niederschlag.

4. Derselbe Versuch wurde mit 0,5 g Aragonit ausgeführt. Nach halbstündigem Kochen gab Schwefelammonium keine Reaktion mehr.

5. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden bei 15° mit 40 ccm Kobaltnitratlösung geschüttelt. Die Lösung war auch nach 72 Stunden noch rosa gefärbt. Der kohlen saure Kalk erschien äusserlich unverändert, enthielt aber trotzdem eine geringe Menge Kobalt.

5a. Der gleiche Versuch mit 0,5 g Kalkspat (MERCK) hatte dasselbe Ergebnis.

6. 0,5 g Aragonit ebenso behandelt, waren schon nach 24 Stunden helllila; das Filtrat war jedoch auch nach 72 Stunden noch rosa gefärbt.

Nach diesen Versuchen zeigen Kalkspat und Aragonit Lösungen von Kobaltnitrat gegenüber ein so verschiedenes Verhalten, dass es mit Hilfe dieser Reaktion leicht ist, sie von einander zu unterscheiden. Man hat nur nötig, die feinzerriebene Substanz mit einer nicht zu

konzentrierten Lösung von Kobaltnitrat einige Minuten lang zu kochen; färbt sie sich hierbei lila, so bestand jene aus Aragonit, bleibt sie unverändert oder färbt sie sich hellblau, so war jene Kalkspat. Der Unterschied in der Färbung ist schon ohne weiteres in der Lösung zu sehen, wird aber beim Abfiltrieren und Auswaschen noch deutlicher. Zweckmässig ist es, so viel Kobaltnitrat anzuwenden, dass die Lösung auch nach dem Kochen noch rot gefärbt ist. Die Konzentration kann im übrigen in sehr weiten Grenzen schwanken.

Ktypeit und Conchit verhalten sich wie Aragonit.

Ich habe die Reaktion auf einige natürliche Vorkommnisse von kohlensaurem Kalk angewandt und dabei folgende Resultate erhalten:

Es gaben die Reaktion auf Aragonit:

Aragonit, Bilin (Böhmen).

Aragonit, Sasbach (Kaiserstuhl).

Sprudelstein, Karlsbad.

Es gaben die Reaktion nicht und bestanden demnach aus Kalkspat:

Doppelspat, Island.

Schreibkreide.

Bergmilch, Kamor (Appenzell).

Travertin, Tivoli b. Rom.

Dornstein, Salzuflen (Westfalen).

Oligocäner Kalkstein, Doberg b. Bünde (Westfalen).

Korallenkalk, Istein (Baden).

Korallenkalk, Lauterbrunnen (Schweiz).

Hauptrogenstein, Liel (Baden).

Jaumontoolith, Gravelotte.

Ueber das Verhalten des von Organismen abgesonderten kohlensauren Kalkes s. S. 51 u. f.

Die gleiche Reaktion wie Aragonit geben auch gefälltes Baryum- und Strontiumkarbonat, sowie Witherit und Strontianit. Ebenso giebt auch künstlich gefälltes (basisches) Magnesiumkarbonat denselben Niederschlag; natürlicher Magnesit ist nach halbstündigem Kochen mit Kobaltnitratlösung ganz schwach blau gefärbt, bedeutend heller als Kalkspat, ebenso verhält sich Dolomit. Gefällter dreibasisch phosphorsaurer Kalk giebt einen blauen Niederschlag mit einem Stich ins Rote. Gefälltes Fluorcalcium färbt sich ganz schwach rosa, während natürlicher Phosphorit, Apatit und Flusspat auch nach langem Kochen überhaupt keine Reaktion geben.

Nickel.

Die Lösung enthielt 28 g $NiSO_4 + 7 H_2O$ im Liter.

1. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden mit 40 ccm Nickelsulfatlösung anhaltend gekocht. Das Filtrat war auch nach halbstündigem Kochen noch grün gefärbt.

2. Der gleiche Versuch wurde mit 0,5 g Aragonit ausgeführt. Das Filtrat war nach einer halben Stunde noch grün, jedoch viel heller als bei 1; der Niederschlag war dagegen wesentlich dunkler gefärbt.

3. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden bei 15° mit 40 ccm Nickelsulfatlösung geschüttelt. Die Lösung war auch nach 48 Stunden noch grün gefärbt.

3a. Der gleiche Versuch mit 0,5 g Kalkspat (MERCK), sowie

4. mit 0,5 g Aragonit ausgeführt, hatte dasselbe Ergebnis.

Die Rückstände waren bei allen drei Versuchen nickelhaltig, obwohl sie kaum gefärbt erschienen.

Auch hier zeigte sich also ein, wenn auch nicht so deutlicher, Unterschied im Verhalten von Aragonit und Kalkspat wie beim Kobalt.

Eisen.*a) Eisenchlorid.*

Die Lösung enthielt 14 g $FeCl_3 + 6 H_2O$ im Liter.

1. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden mit 40 ccm Eisenchloridlösung versetzt. Sofort entstand unter starker Kohlensäureentwicklung ein starker brauner Niederschlag von Eisenhydroxyd. Nach fünf Minuten langem Kochen war im Filtrat mit Ferrocyankalium kein Eisen mehr nachzuweisen.

2. Derselbe Versuch mit 0,5 g Aragonit führte zu demselben Resultat.

3. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden mit 40 ccm Eisenchloridlösung bei 15° versetzt. Es fiel sofort unter Entwicklung von Kohlensäure Eisenhydroxyd aus. Nach zwei Minuten langem tüchtigem Durchschütteln liess sich im Filtrat kein Eisen mehr nachweisen.

3a. Der gleiche Versuch mit 0,5 g Kalkspat (MERCK), sowie

4. mit 0,5 g Aragonit ausgeführt, hatte dasselbe Ergebnis.

Dreiwertiges Eisen wird demnach sowohl durch Kalkspat wie durch Aragonit aus seinen Lösungen schnell und vollständig gefällt.

b) *Eisenvitriol.*

Die Lösung enthielt 28 g $FeSO_4 + 7 H_2O$ im Liter.

1. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden mit 40 ccm Eisenvitriollösung anhaltend gekocht, wobei das Kochfläschchen mit einem BUNSEN'schen Ventil verschlossen war. Soweit das Eisen bereits oxydiert war, fiel es schon in der Kälte aus; beim Kochen bildete sich ein grauschwarzer Niederschlag. Das Filtrat gab auch nach einer halben Stunde noch mit Ferricyankalium einen starken Niederschlag.

2. Der gleiche Versuch mit 0,5 g Aragonit ausgeführt, hatte dasselbe Ergebnis, nur war der Niederschlag mehr grünschwartz gefärbt.

3. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden bei 15° mit 40 ccm Eisenvitriollösung geschüttelt. Es entstand sogleich ein geringer gelber Niederschlag von Eisenhydroxyd, der seine Entstehung einer teilweisen Oxydation der Lösung verdankte. Auch nach 72stündigem Schütteln gab das Filtrat noch immer mit Ferricyankalium einen Niederschlag.

3a. Derselbe Versuch mit 0,5 g Kalkspat (MERCK) ausgeführt, führte zu dem gleichen Resultat.

4. Der gleiche Versuch wurde ferner mit 0,5 g Aragonit wiederholt. Es bildete sich schon nach sehr kurzer Zeit ein tiefdunkelgrüner Niederschlag, der sich dann nicht weiter veränderte. Im Filtrat war noch nach 72 Stunden mit Ferricyankalium Eisen nachzuweisen.

Eisenoxydulsalzen gegenüber verhalten sich mithin Aragonit und Kalkspat in so hohem Grade verschieden, dass sich diese Reaktion ebenso gut wie die mit Kobaltnitratlösung zur Unterscheidung der beiden Formen des kohlensauren Kalkes eignet. Die Reaktion wird zweckmässig so ausgeführt, dass man in einem Reagenzglas die feingepulverte Substanz mit einer möglichst oxydfreien, neutralen Lösung von Eisenvitriol oder MOHR'schem Salz übergiesst und einfach in der Kälte stehen lässt. Ueber Aragonit bildet sich dann in sehr kurzer Zeit ein Niederschlag von grüner Farbe, deren Tiefe mit der Zeit immer mehr zunimmt. Ueber Kalkspat bildet sich in dem Masse, als die Lösung durch den Luftsauerstoff oxydiert wird, allmählich ein hellgelber Niederschlag von Eisenhydroxyd. Schütteln ist unnötig und nicht einmal ratsam, da dadurch nur die Oxydation der Lösung begünstigt wird. Die gleiche Fällung wie Aragonit

geben auch Baryum- und Strontium-, sowie gefälltes (basisches) Magnesiumkarbonat, nicht aber gefälltes dreibasisches Calciumphosphat. Dolomit verhält sich wie Kalkspat.

Kupfer.

a) Kupfersulfat.

Die Lösung enthielt 25 g $CuSO_4 + 5 H_2O$ im Liter.

1. 0,5 g Kalkspat (MERCK) wurden mit 40 ccm Kupfervitriollösung versetzt und andauernd gekocht. Unter starker Kohlensäureentwicklung bildete sich ein blaugrüner Niederschlag. Eine nach fünf Minuten genommene Probe gab mit Ferrocyankalium eine schwache Reaktion. Nach 10 Minuten liess sich kein Kupfer mehr nachweisen.

2. 0,5 g Aragonit wurden ebenfalls mit 40 ccm Kupfersulfatlösung gekocht. Der entstehende Niederschlag hatte das gleiche Aussehen wie bei 1. Eine nach fünf Minuten genommene Probe gab mit Ferrocyankalium einen beträchtlichen Niederschlag. Nach 10 Minuten trat nur noch eine schwache Reaktion ein, und nach einer Viertelstunde war die Fällung vollständig.

3. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden mit 40 ccm Kupfersulfatlösung bei 15° geschüttelt. Nach sechs Stunden trat mit Ammoniak noch ziemlich starke Blaufärbung ein. Der Versuch konnte nicht fortgesetzt werden, da infolge von Kohlensäureentwicklung der Stopfen herausgetrieben wurde.

3a. Ein mit 0,5 g Kalkspat (MERCK) ausgeführter Versuch ergab dasselbe Resultat und konnte aus dem gleichen Grunde nicht fortgesetzt werden.

4. Derselbe Versuch wurde mit 0,5 g Aragonit angestellt. Nach sechs Stunden gab eine abfiltrierte Probe mit Ammoniak eine starke Blaufärbung, die sehr viel intensiver war als bei den beiden vorigen Versuchen. Auch nach 24 Stunden trat noch immer eine ziemlich starke Reaktion ein.

5. 1 g Kalkspat (isländ.) wurde bei 15° mit 40 ccm Kupfervitriollösung geschüttelt. Nach 24 Stunden trat mit Ammoniak keine Reaktion mehr ein; Ferrocyankalium gab noch einen geringen Niederschlag. Nach 48 Stunden war kein Kupfer mehr nachzuweisen. Der Niederschlag besass eine graugrüne Farbe und war sehr voluminös.

6. Der gleiche Versuch wurde mit 1 g Aragonit wiederholt. Nach 24 Stunden gab eine Probe mit Ammoniak eine starke Blau-

färbung. Der Niederschlag sah mehr blaugrün aus. Nach 48 Stunden trat mit Ferrocyankalium nur noch eine schwache Braunfärbung ein. Das Aussehen des Niederschlags war jetzt fast das gleiche wie bei dem vorhergehenden Versuch, nur war er weniger voluminös.

b) Kupfernitrat.

Die Lösung enthielt 29,5 g $Cu(NO_3)_2 + 6 H_2O$ im Liter.

1. 0,5 g Kalkspat (MERCK) wurden mit 40 ccm Kupfernitratlösung anhaltend gekocht. Unter starker Kohlensäureentwicklung bildete sich ein blaugrüner Niederschlag. Nach fünf Minuten liess sich im Filtrat kein Kupfer mehr nachweisen.

2. Der gleiche Versuch mit 0,5 g Aragonit hatte dasselbe Ergebnis.

3. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden bei 15° mit 40 ccm Kupfernitratlösung geschüttelt. Nach 24 Stunden gab Ammoniak eine schwache Blaufärbung, Ferrocyankalium einen geringen Niederschlag. Nach 48 Stunden war kein Kupfer mehr nachzuweisen.

3a. Bei dem gleichen mit 0,5 g Kalkspat (MERCK) ausgeführten Versuch war die Fällung bereits nach 24 Stunden vollständig.

4. Derselbe Versuch wurde mit 0,5 g Aragonit wiederholt. Nach 24 Stunden gab Ammoniak noch eine starke Blaufärbung. Nach 48 Stunden liess sich kein Kupfer mehr nachweisen.

Kupfer wird somit aus seinen Lösungen sowohl durch Kalkspat wie durch Aragonit vollständig gefällt und zwar im Gegensatz zu den bisher behandelten Metallen durch Kalkspat schneller als durch Aragonit. Ein wesentlicher Unterschied im Verhalten des Sulfats und Nitrats war nicht zu bemerken.

Blei.

Die Lösung enthielt 33 g $Pb(NO_3)_2$ im Liter.

1. 0,5 g Kalkspat (MERCK) wurden mit 40 ccm Bleinitratlösung anhaltend gekocht. Nach 10 Minuten liess sich mit Schwefelwasserstoff kein Blei mehr nachweisen.

2. Bei dem gleichen Versuche mit 0,5 g Aragonit gab Schwefelwasserstoff auch nach halbstündigem Kochen noch einen Niederschlag von Schwefelblei.

3. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden bei 15° mit 40 ccm Bleinitratlösung geschüttelt. Nach sechs Stunden trat mit Schwefelwasserstoff noch eine geringe Bräunung ein, nach 24 Stunden war die Fällung vollständig.

3a. Der gleiche Versuch mit 0,5 g Kalkspat (MERCK) führte zu demselben Ergebnis.

4. Derselbe Versuch wurde mit 0,5 g Aragonit wiederholt. Nach 24 Stunden gab Schwefelwasserstoff noch einen Niederschlag; selbst nach 72 Stunden trat noch immer eine Braunfärbung ein.

Durch Kalkspat wird Blei aus seinen Lösungen vollständig gefällt. Durch Aragonit ist die Fällung bei genügend langer Dauer wahrscheinlich auch vollständig, geht aber sehr viel langsamer vor sich als mit Kalkspat. Der Unterschied in dieser Hinsicht ist beim Blei noch bedeutend grösser als beim Kupfer.

Silber.

Die Lösung enthielt 17 g $AgNO_3$ im Liter.

1. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden mit 40 ccm Silbernitratlösung zum Kochen erhitzt. Es entstand sofort ein gelber Niederschlag von kohlen-saurem Silber; das Filtrat gab aber noch nach einer halben Stunde mit Salzsäure einen starken Niederschlag.

2. Derselbe Versuch mit 0,5 g Aragonit führte zu dem gleichen Ergebnis.

3. 0,5 g Kalkspat (isländ.) wurden mit 40 ccm Silbernitratlösung bei 15° geschüttelt. Es bildete sich sofort ein gelber Niederschlag von kohlen-saurem Silber. Die Lösung gab noch nach 48 Stunden einen starken Niederschlag von Chlorsilber.

3a. Der gleiche Versuch mit 0,5 g Kalkspat (MERCK), sowie mit 4. 0,5 g Aragonit ausgeführt, ergab dasselbe Resultat.

Silber wird demnach aus seinen Lösungen durch kohlen-sauren Kalk nur sehr unvollständig gefällt. Ein Unterschied zwischen Aragonit und Kalkspat war nicht zu bemerken.

Fassen wir die Resultate der vorstehenden Versuche noch einmal kurz zusammen, so kommen wir zunächst zu dem Ergebnis, dass Aragonit und Kalkspat den Lösungen der Schwermetalle gegenüber im allgemeinen ein verschiedenes Verhalten zeigen, und zwar ist es sehr bemerkenswert, dass der Unterschied beider nicht bei allen Metallen den gleichen Sinn hat: während Zink, Kobalt, Nickel und zweiwertiges Eisen durch Aragonit leichter gefällt werden als durch Kalkspat, verhält es sich bei Kupfer und Blei umgekehrt. Im allgemeinen kann man sagen, dass ein Metall durch kohlen-sauren Kalk um so schneller und vollständiger niedergeschlagen wird, je stärker die Lösung seiner Salze hydrolytisch gespalten ist.

B. Quantitative Versuche.

Quantitative Versuche über die Fällung von Schwermetallen durch kohlen-sauren Kalk wurden von mir vorläufig nur mit Lösungen von Mangansulfat angestellt. Das Mangan wurde nach der Methode von VOLHARD durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Diese Methode gab bei den hauptsächlich angewandten ungefähr 1/5 normalen Lösungen bis auf 1/2 % des vorhandenen Mangans genaue Resultate. Bei den verdünnteren Lösungen war die Genauigkeit wesentlich geringer.

Der verwendete Aragonit war derselbe, der auch zu den qualitativen Versuchen benutzt wurde.

An Stelle von Kalkspat wurde von E. MERCK in Darmstadt bezogener, gefällter kohlen-saurer Kalk genommen. Das Präparat bestand hauptsächlich aus rundlichen Körnern und undeutlichen Rhomboedern von durchschnittlich 0,5—1 μ Durchmesser; dazwischen fanden sich einzelne grössere, gut ausgebildete Rhomboeder bis zu 10 μ Kantenlänge. Da dieses Präparat der Modifikation des Kalkspats entsprach, werde ich es der Kürze halber im folgenden einfach als Kalkspat bezeichnen. Der besseren Uebersicht wegen gebe ich die erhaltenen Resultate in Tabellenform.

1. Einwirkung von Kalkspat.

Nr. des Versuchs	Normalität der Manganlösung	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. $CaCO_3$	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur	Gefällte Menge Mangan in Prozenten
1.	0,24	50	72	25°	1,0
2.	0,24	50	120	25°	1,2
3.	0,24	50	192	25°	1,4
4.	0,24	50	24	50°	1,8
5.	0,22	100	72	17°	2,0
5 a.	0,22	100	72	21°	3,8
6.	0,22	100	168	21°	2,9
7.	0,22	100	8	90°	8,6
8.	0,22	200	72	21°	5,0
9.	0,22	200	168	21°	6,3
10.	0,22	200	8	90°	13,8
11.	0,045	50	72	17°	2,4
12.	0,045	50	168	17°	1,9
13.	0,045	100	72	17°	2,9
14.	0,045	100	168	17°	2,9
15.	0,045	200	72	17°	6,8
15 a.	0,045	200	72	21°	4,9
16.	0,045	200	168	17°	5,8

Die Versuche wurden derart ausgeführt, dass je 40 ccm der Lösung mit der abgewogenen Menge Kalkspat mittels der schon früher erwähnten Vorrichtung ständig geschüttelt wurden.

Da der kohlen saure Kalk nicht immer vollkommen die gleiche Beschaffenheit hat, auch das Schütteln bei verschiedenen Versuchen nicht immer in der gleichen Weise erfolgt, so darf man natürlich nicht erwarten, dass man bei gleichen Versuchen auch immer genau die gleichen Resultate erhält. Immerhin ist die Uebereinstimmung doch so gross, dass sich folgende Gesetzmässigkeiten erkennen lassen.

Die Menge des gefällten Mangans hängt in hohem Grade von der Menge des angewandten kohlen sauren Kalkes ab; sie nimmt ferner mit der Dauer der Einwirkung zu. Ebenso hat eine höhere Temperatur einen sehr beschleunigenden Einfluss. Stärkere Verdünnung hat dagegen keine wesentliche Bedeutung.

2. Einwirkung von Aragonit.

Nr. des Versuchs	Normalität der Manganolösung	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. $CaCO_3$	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur	Gefällte Menge Mangan in Prozenten
17.	0,22	50	24	17°	50,6
18.	0,22	50	72	17°	96,5
19.	0,22	50	168	21°	99,4
20.	0,22	100	0,1	17°	3,9
20 a.	0,22	100	0,1	17°	4,2
21.	0,22	100	24	17°	88,7
22.	0,22	100	72	17°	98,5
23.	0,22	100	168	21°	94,4
24.	0,24	100	24	50°	97,6
25.	0,24	100	48	50°	99,1
26.	0,24	100	96	50°	98,6
27.	0,22	100	8	90°	99,8
28.	0,22	200	24	17°	93,9
29.	0,22	200	72	17°	99,1
30.	0,045	50	24	17°	44,8
31.	0,045	50	72	17°	57,3
32.	0,045	100	24	17°	44,8
33.	0,045	100	72	17°	70,2
34.	0,045	100	168	17°	98,8
35.	0,071	150	0,1	17°	5,8
35 a.	0,071	150	0,1	17°	5,3
36.	0,045	200	24	17°	57,0
37.	0,045	200	72	17°	78,8
38.	0,045	200	168	17°	90,0
39.	0,060	100	72	11°	99,6

Für die Einwirkung von Aragonit gilt im wesentlichen das gleiche wie für Kalkspat. Der Gleichgewichtszustand ist anscheinend

erreicht, wenn etwa 99,5 % des Mangans gefällt und die Normalität der Mangansulfatlösung ungefähr 0,001 geworden ist. Bei verdünnteren Lösungen geht die Fällung langsamer vor sich als bei konzentrierteren.

3. Vergleichung der Wirkung von Kalkspat und Aragonit.

Nr. des Versuchs	Normalität der Manganolösung	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. $CaCO_3$	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur	Gefällte Menge Mangan in Prozenten	
1.	0,24	50	72	25°	1,0	Kalkspat
18.	0,22	50	72	17°	96,5	Aragonit
5.	0,22	100	72	17°	2,0	Kalkspat
5 a.	0,22	100	72	21°	3,8	Kalkspat
22.	0,22	100	72	17°	98,5	Aragonit
7.	0,22	100	8	90°	8,6	Kalkspat
27.	0,22	100	8	90°	99,8	Aragonit
8.	0,22	200	72	17°	5,0	Kalkspat
29.	0,22	200	72	17°	99,1	Aragonit
11.	0,045	50	72	17°	2,4	Kalkspat
31.	0,045	50	72	17°	57,3	Aragonit
13.	0,045	100	72	17°	2,9	Kalkspat
33.	0,045	100	72	17°	70,2	Aragonit
15.	0,045	200	72	17°	6,8	Kalkspat
15 a.	0,045	200	72	21°	4,9	Kalkspat
37.	0,045	200	72	17°	78,8	Aragonit

4. Einwirkung von Kalkspat beim Durchleiten von Luft.

Nr. des Versuchs	Normalität der Manganolösung	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. $CaCO_3$	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur	Gefällte Menge Mangan in Prozenten
40.	0,25	0	8	15°	— 0,2
41.	0,22	0	48	15°	— 0,8
42.	0,25	100	8	15°	0,2
43.	0,025	40	8	15°	— 0,1
44.	0,025	200	8	15°	0,1

Durch diese Versuche sollte festgestellt werden, welchen Einfluss ein längere Zeit fortgesetztes Durchleiten von Luft auf die Fällung des Mangans durch Kalkspat hat. Um zunächst einmal zu sehen, wie gross hierbei der durch Verdunstung veranlasste Fehler ist, wurde bei den beiden ersten Versuchen die Luft längere Zeit durch die reine Mangansulfatlösung geleitet. Damit dieser Fehler möglichst klein werde, wurde die aus einem grossen Gasbehälter

entnommene, schon feuchte Luft noch durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet. Wie man sieht, ist so die Verdunstung auch bei 48-stündiger Versuchsdauer nur sehr gering und kann bei 8-stündiger Dauer als innerhalb der Fehlergrenzen liegend ganz vernachlässigt werden. Die Lösung befand sich in den gleichen Röhren wie bei den übrigen Versuchen, so dass die Luft eine etwa 15 cm hohe Flüssigkeitssäule zu überwinden hatte.

Ein Einfluss des Luftdurchleitens auf die Fällung ist nicht zu bemerken.

5. Einwirkung von Aragonit beim Durchleiten von Luft.

Nr des Versuchs	Normalität der Manganlösung	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. $CaCO_3$	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur	Gefällte Menge Mangan in Prozenten
45.	0,22	50	8	15°	13,6
46.	0,22	100	8	15°	19,4
46 a.	0,24	100	8	15°	18,7
47.	0,22	100	24	15°	27,2
48.	0,22	100	48	15°	33,6

Auch auf die Fällung des Mangans durch Aragonit hat das Durchleiten von Luft keinen bemerkbaren Einfluss. Dass bei Versuch 47 soviel weniger Mangan gefällt wurde als bei dem im übrigen mit ihm ohne weiteres vergleichbaren Versuch 21, kommt wohl daher, dass durch die aufsteigenden Luftblasen der Aragonit nicht so gut in der Flüssigkeit verteilt wird wie durch Schütteln.

6. Einwirkung von Kalkspat beim Durchleiten von Kohlensäure.

Nr. des Versuchs	Normalität der Manganlösung	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. $CaCO_3$	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur	Gefällte Menge Mangan in Prozenten
49.	0,25	50	1	15°	0,0
50.	0,25	100	8	15°	1,7
51.	0,24	100	24	15°	3,3
52.	0,025	40	8	15°	0,8

Durchleiten von Kohlensäure beschleunigt demnach die Fällung des Mangans durch Kalkspat bedeutend.

7. Einwirkung von Aragonit beim Durchleiten von Kohlensäure.

Nr. des Versuchs	Normalität der Manganolösung	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. $CaCO_3$	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur	Gefällte Menge Mangan in Prozenten
53.	0,22	100	8	15°	26,7
54.	0,24	100	24	15°	83,9
55.	0,24	200	8	15°	49,0
56.	0,071	150	8	15°	22,0
57.	0,071	150	48	15°	65,0

Wie ein Vergleich mit Tabelle 5 zeigt, wird auch die Fällung des Mangans durch Aragonit beim Durchleiten von Kohlensäure sehr befördert.

8. Einwirkung von Kalkspat bei Gegenwart von Eisen.

Nr. des Versuchs	Normalität der Manganolösung	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. $CaCO_3$	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. Eisen	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur	Gefällte Menge Mangan in Prozenten
58.	0,24	50	0,06	24	25°	1,3
59.	0,24	50	0,06	48	25°	1,3
59 a.	0,24	50	0,06	48	25°	1,4
60.	0,18	100	0,71	0,1	15°	1,1
60 a.	0,18	100	0,71	0,1	15°	1,2

Da nach MEUNIER¹ Mangan bei Gegenwart von Eisen durch kohlen-sauren Kalk vollständig gefällt werden soll, so wurde bei diesen und den folgenden Versuchen der Mangansulfatlösung eine gemessene Menge einer Lösung von Eisenammoniakalaun zugesetzt.

Aus den Versuchen geht hervor, dass durch Eisen allerdings die Fällung begünstigt wird. Der Einfluss des Eisens scheint sich aber nur ganz am Anfang geltend zu machen und ist selbst bei verhältnismässig grossen Eisenmengen nicht sehr bedeutend.

9. Einwirkung von Aragonit bei Gegenwart von Eisen.

Nr. des Versuchs	Normalität der Manganolösung	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. $CaCO_3$	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. Eisen	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur	Gefällte Menge Mangan in Prozenten
61.	0,18	100	0,71	0,1	15°	2,1
61 a.	0,18	100	0,71	0,1	15°	2,8
62.	0,064	150	0,14*	0,1	15°	3,1
63.	0,064	150	0,29*	0,1	15°	3,3
64.	0,064	150	0,89	0,1	15°	4,9
64 a.	0,064	150	0,89	0,1	15°	4,7
65.	0,064	150	0,95*	0,1	15°	3,1

Bei den mit einem Stern versehenen Versuchen wurde das Eisen in Form einer einfachen Ferrisulfatlösung zugesetzt.

¹ Siehe S. 32.

Wie ein Vergleich mit den entsprechenden Versuchen der Tabelle 2 (20, 20a, 35, 35a) ergibt, hat die Gegenwart von Eisen auf die Fällung des Mangans durch Aragonit eher einen ungünstigen Einfluss.

10. Einwirkung von Kalkspat bei Gegenwart von Eisen und Durchleiten von Luft.

Da die Wirkung des Eisens auf die Fällung des Mangans möglicherweise eine Oxydationswirkung sein konnte, so wurde bei den folgenden Versuchen in der oben beschriebenen Weise Luft durchgeleitet.

Nr. des Versuchs	Normalität der Manganolösung	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. $CaCO_3$	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. Eisen	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur	Gefällte Menge Mangan in Prozenten
66.	0,23	50	0,13	8	15°	0,9
67.	0,22	50	0,26	8	15°	1,7
68.	0,20	50	0,64	8	15°	5,3
69.	0,23	100	0,13	8	15°	1,5
70.	0,23	100	0,13	24	15°	2,1
71.	0,23	100	0,13	72	15°	2,6
72.	0,22	100	0,26	8	15°	2,0
73.	0,20	100	0,64	8	15°	6,6
74.	0,20	100	0,64	24	15°	7,1
75.	0,23	200	0,13	8	15°	2,7
76.	0,22	200	0,23	8	15°	3,8
77.	0,16	200	1,25	8	15°	10,3
78.	0,024	40	0,51	8	15°	3,6
79.	0,023	100	2,53	8	15°	10,4
80.	0,024	200	0,51	8	15°	4,3
81.	0,023	200	2,53	8	15°	12,8
82.	0,023	400	2,53	8	15°	13,8

Aus den Versuchen geht hervor, dass bei Anwesenheit von Eisen die durch Kalkspat beim Durchleiten von Luft gefällte Menge Mangan mit der Menge des zugesetzten Eisens zunimmt. Da die gefällten Mengen beträchtlich grösser sind als bei Abwesenheit von Luft (Tabelle 8), so kann man den Einfluss des Eisens vielleicht auf eine Uebertragung des Luftsauerstoffs zurückführen. Dem widerspricht allerdings der Umstand, dass eine längere Versuchsdauer nicht von wesentlichem Einfluss ist, man müsste denn annehmen, dass das Eisen seine Uebertragungsfähigkeit bald verliert.

11. Einwirkung von Aragonit bei Gegenwart von Eisen und Durchleiten von Luft.

Nr. des Versuchs	Normalität der Manganolösung	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. $CaCO_3$	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. Eisen	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur	Gefällte Menge Mangan in Prozenten
83.	0,21	50	0,14	8	15°	6,2
84.	0,23	100	0,13	8	15°	8,0
84 a.	0,23	100	0,13	8	15°	8,6
85.	0,18	100	0,71	8	15°	17,0
86.	0,064	150	0,14*	8	15°	25,0
87.	0,064	150	0,29*	8	15°	16,1
88.	0,064	150	0,89	8	15°	13,8
89.	0,064	150	0,95*	8	15°	13,6

Auch aus diesen Versuchen geht hervor, dass Eisen auf die Fällung des Mangans durch Aragonit ungünstig einwirkt; je mehr Eisen zugesetzt wird, um so weniger Mangan wird gefällt. Die Ausnahme des Versuchs 85 vermag ich nicht zu erklären, vielleicht ist der Einfluss des Eisens je nach der Konzentration verschieden.

12. Einwirkung von Kalkspat bei Gegenwart von Eisen und Durchleiten von Luft.

Nr. des Versuchs	Normalität der Manganolösung	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. $CaCO_3$	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. Eisen	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur	Gefällte Menge Mangan in Prozenten
90.	0,18	100	0,71	8	15°	3,4
91.	0,024	40	0,51	8	15°	1,8
92.	0,023	200	2,53	8	15°	7,8

Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit den entsprechenden Versuchen der Tabellen 6 (50 und 52) und 10 (73, 78 und 81), so sieht man, dass Eisen auch beim Durchleiten von Kohlensäure die Fällung des Mangans durch Kalkspat befördert, jedoch ist in diesem Fall sein Einfluss bei weitem nicht so gross wie beim Durchleiten von Luft.

13. Einwirkung von Aragonit bei Gegenwart von Eisen und Durchleiten von Kohlensäure.

Nr. des Versuchs	Normalität der Manganolösung	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. $CaCO_3$	Auf 1 Aequ. Mangan zugesetzte Aequ. Eisen	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur	Gefällte Menge Mangan in Prozenten
93.	0,23	100	0,13	8	15°	12,6
94.	0,18	100	0,71	8	15°	19,8
95.	0,064	150	0,95*	8	15°	8,0

Ein Vergleich dieser Zahlen mit den entsprechenden Versuchen der Tabelle 7 (53 und 56) zeigt, dass Eisen die Fällung des Mangans durch Aragonit auch beim Durchleiten von Kohlensäure ungünstig beeinflusst, und zwar thun dies geringe Eisenmengen anscheinend in höherem Grade als grössere. Gegenüber den entsprechenden Versuchen mit Luft (Tabelle 11, Nr. 84, 85 und 89) wird aus konzentrierteren Lösungen durch Kohlensäure mehr, bei verdünnteren weniger Mangan gefällt als beim Durchleiten von Luft.

Kurz zusammengefasst sind die wesentlichsten Ergebnisse der vorstehenden Versuche folgende:

1. Unter gleichen Bedingungen wird durch Aragonit bedeutend mehr Mangan gefällt als durch Kalkspat.

2. Die Menge des gefällten Mangans nimmt mit der Menge des angewandten kohlelsauren Kalkes zu.

3. Höhere Temperatur beschleunigt die Fällung.

4. Durchleiten von Luft hat keinen wesentlichen Einfluss.

5. Durchleiten von Kohlensäure befördert die Fällung.

6. Bei Gegenwart von Eisen wird durch Kalkspat mehr, durch Aragonit weniger Mangan gefällt als aus reinen Lösungen, sowohl beim einfachen Schütteln, wie beim Durchleiten von Luft oder Kohlensäure.

III. Bildung und Vorkommen des kohlelsauren Kalkes in der organischen Natur.

Der kohlelsaure Kalk spielt auch in der organischen Welt eine sehr wichtige Rolle. Verdankt er doch seine ursprüngliche Entstehung sicher zum grössten Teil, vielleicht sogar ausschliesslich der unmittelbaren oder mittelbaren Mitwirkung von Organismen. Alle Kalksteine sind ursprünglich Meeresablagerungen. Dass die in ihnen erhaltenen Schalen von Muscheln, Schnecken u. s. w. durch die Lebensthätigkeit dieser Tiere gebildet sind, ist ohne weiteres klar, die Frage ist nur, wie die Hauptmasse des dichten Kalksteines entstanden ist. Das Meerwasser enthält neben Calciumsalzen in noch viel grösserer Menge Magnesiumsalze. Abgesehen von den Dolomiten, deren Entstehungsweise noch immer streitig ist, die aber jedenfalls nicht von vorneherein als solche im Meerwasser abgesetzt wurden, sind aber fast alle Kalksteine fast vollkommen frei von Magnesium. Der kohlelsaure Kalk kann daher nur durch ein Reagenz gefällt sein, durch das Magnesiumsalze nicht niedergeschlagen werden. Das einzige Fällungsmittel, welches diesen

Anforderungen genügt, ist das kohlen saure Ammon und die einzige Quelle für dieses in der Natur ist die Zersetzung von Eiweiss.

Was nun die Art und Weise der Kalkabsonderung durch Organismen betrifft, so sind die Ansichten darüber noch sehr geteilt. Von HARTING¹ wurde nachgewiesen, dass der bei Anwesenheit kolloidaler Stoffe wie Eiweiss oder Gelatine erzeugte Niederschlag von kohlen saurem Kalk die gleichen Eigenschaften besitzt, wie die Coccolithen der Meeresabsätze, Kreide u. s. w. STEINMANN¹ zeigte dann, dass die gleichen Niederschläge auch ohne Zusatz eines Fällungsmittels beim Zusammenbringen von Eiweiss mit Calciumsalzen entstehen. Aus seinen Versuchen zieht er den Schluss, dass die Abscheidung des kohlen sauren Kalkes durch Organismen nicht notwendig als ein Lebensvorgang angesehen zu werden braucht. Von MURRAY und IRVINE² ist durch Versuche an Hühnern und Krebsen festgestellt worden, dass es für die Kalkausscheidung dieser Tiere ganz gleichgültig ist, in welcher Form sie das Calcium in ihrer Nahrung aufnehmen.

Ich habe die Versuche STEINMANN'S wiederholt und kann dessen Angaben im allgemeinen bestätigen. Wie eine Prüfung mittels der Kobaltreaktion ergab, besteht der beim Vermischen von Eiweiss mit Chlorcalcium entstehende sphärokristalline Niederschlag aus Aragonit.

Dass die Schalen zahlreicher Tiere aus kohlen saurem Kalk bestehen, ist schon sehr lange bekannt. Aber auch die Form desselben, ob Aragonit oder Kalkspat, ist bereits in vielen Fällen festgestellt worden, besonders durch die Arbeiten von G. ROSE³.

Da es mit Hilfe der auf Seite 35 und 38 dieser Arbeit mitgeteilten Reaktionen jetzt sehr leicht ist, Aragonit und Kalkspat von einander zu unterscheiden, so habe ich eine grössere Anzahl Vertreter des Tier- und Pflanzenreichs daraufhin untersucht und gebe im folgenden die erhaltenen Resultate⁴.

¹ G. STEINMANN, Ueber Schalen und Kalksteinbildung. Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br. Bd. IV S. 288 (1889).

² MURRAY and IRVINE, Coral Reefs and other Carbonate of Lime Formations in Modern Seas. Nature 42, 162 (1890).

³ G. ROSE, Ueber die heteromorphen Zustände der kohlen sauren Kalkerde. Abhandl. der königl. Akademie der Wissensch. zu Berlin 1858, S. 63. Hier ist auch die ältere Litteratur ausführlich berücksichtigt.

⁴ Herrn Hofrat Prof. Dr. STEINMANN, sowie Herrn Prof. Dr. OLTMANN'S, durch deren Güte ich den grössten Teil des untersuchten Materiales erhielt, sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

A. Pflanzen.

Im Pflanzenreiche finden sich eigentliche Kalkskelette nur bei den sogenannten Kalkalgen. Nach ROSE bestehen die Skelette dieser Algen aus Kalkspat. Ich erhielt folgende Resultate.

1. Chlorophyceen.**Siphoneen.***α) Codiaceen.*

Halimeda Tuna, lebend. Aragonit.

β) Dasycladaceen.

Acetabularia mediterranea, lebend. Aragonit.

Cymopolia spec., lebend. Aragonit.

2. Rhodophyceen.**a) Cryptonemiales.***Corallinaceen.*

Corallina spec., lebend. Kalkspat.

Lithothamnion cruciatum, lebend. Kalkspat.

Lithophyllum expansum, lebend. Kalkspat.

b) Nemalionales.*Chaetangiaceen.*

Galaxaura spec., lebend. Aragonit.

B. Tiere.**1. Protozoen.****Rhizopoden.***Foraminiferen.*

Polytrema spec., lebend. Kalkspat.

Nummulites spec., Eocän, Sisikon (Schweiz). Kalkspat.

2. Schwämme.*Calcispongia.*

Petrostroma spec., lebend. Kalkspat.

3. Cölenteraten.**a) Hydrozoen.***Hydromedusen.*

Millepora dichotoma, lebend. Aragonit.

Distichopora spec., lebend. Aragonit.

Stylaster rosæus, lebend. Aragonit.

b) Anthozoen.

α) *Alcyonarien*.

- Corallium rubrum*, lebend. Kalkspat.
Isis spec., lebend. Kalkspat.
Isis melitensis, Pliocän, Messina. Kalkspat.
Tubipora musica, lebend. Kalkspat.
Heliopora coerulea, lebend. Aragonit.

β) *Zoantharien*.

- Montipora spec.*, lebend. Aragonit.
Echinopora flexuosa, lebend. Aragonit.
Porites spec., lebend. Aragonit.
Stylophora Danai, lebend. Aragonit.
Trachyphyllia amarantum, lebend. Aragonit.
Fungia patella, lebend. Aragonit.
Hydnophora excisa, lebend. Aragonit.
Merulina ampliata, lebend. Aragonit.
Favia speciosa, lebend. Aragonit.
Coeloria sinensis, lebend. Aragonit.
Astroides calycularis, lebend. Aragonit.
Podabacia crustacea, lebend. Aragonit.
Madrepora spec., lebend. Aragonit.
Seriatopora spec., lebend. Aragonit.
Pocilopora spec., lebend. Aragonit.
Galaxea clavus, lebend. Aragonit.
Dendrophyllia irregularis, lebend. Aragonit.
Goniastraea spec., lebend. Aragonit.
Sclerohelia hirtella, lebend. Aragonit.
Pterogyra spec., lebend. Aragonit.
Cystiphyllum spec., Devon, Harz. Kalkspat.
Anabacia complanata, Brauner Jura, St. Privat (Lothringen).
 Kalkspat.

4. Würmer.

Anneliden.

Sedentaria.

- Serpula spec.*, lebend. Kalkspat.

5. Echinodermen.

Seeigel.

Spatangus spec., lebend. Kalkspat.

Clypeus Ploti, Brauner Jura, Pfirt (Elsass). Kalkspat.

Echinolampas Kleini, Oligocän, Doberg b. Bünde (Westfalen).
Kalkspat.

6. Bryozoen.

Zwei lebende und eine fossile Art aus dem Oligocän des Dobergs b. Bünde (Westfalen) bestanden aus Kalkspat.

7. Brachiopoden.

Atrypa reticularis, Devon, Eifel. Kalkspat.

Rhynchonella varians, Varians-Schichten, St. Privat (Lothringen).
Kalkspat.

Terebratula spec., lebend. Kalkspat.

Terebratula vulgaris, Muschelkalk, Schönberg b. Freiburg i. Br.
Kalkspat.

Terebratula grandis, Oligocän, Doberg b. Bünde (Westfalen).
Kalkspat.

8. Mollusken.

a) Lamellibranchiaten.

α) *Taxodonten.*

Pectunculus spec., Tertiär, Kreuznach. Aragonit.

β) *Schizodonten.*

Trigonia spec., lebend. Aeussere Schale Kalkspat, innere
Aragonit.

Trigonia spec., Brauner Jura, Bielefeld. Kalkspat.

γ) *Heterodonten.*

Cardium spec., lebend. Aragonit.

Lucina spec., lebend. Aragonit.

Unio spec., lebend. Innere Schale Aragonit.

Cytherea spec., Oligocän, Doberg b. Bünde (Westfalen). Aragonit.

Mya spec., lebend. Aragonit.

Pholas spec., lebend. Aragonit.

Perna spec., Oligocän. Aragonit.

Mytilus edulis, lebend. Aeussere Schale Kalkspat, innere Aragonit.

Pecten spec., Oligocän, Doberg b. Bünde (Westfalen). Aragonit.
Ostrea edulis, lebend. Kalkspat.

Ostrea acuminata, Brauner Jura, St. Privat (Lothringen).
 Kalkspat.

Gryphaea arcuata, Lias, Wutachthal (Baden). Kalkspat.
Pinna spec., lebend. Aeussere Schale Kalkspat.

b) Scaphopoden.

Dentalium spec., Oligocän, Doberg b. Bünde (Westfalen).
 Aragonit.

c) Gastropoden.

Natica spec., lebend. Aragonit.

Cypraea spec., lebend. Aragonit.

Melania albigensis, Oligocän, Kleinkems (Baden). Kalkspat.

Melanopsis galloprovincialis, Senon, Le Beausset (Var). Aragonit.

Cerithium baccatum, Eocän, Val Ronca b. Verona. Kalkspat.

Cerithium pleurotomoides, Ludien. Le Wast b. Gisors. Aragonit.

Rostellaria spec., Grobkalk, Cephalonien. Aragonit.

Fusus deformis, Lutétien, Parnes b. Gisors. Aragonit.

Helix pomatia, lebend. Aragonit.

Helix obvolvata, lebend. Aragonit.

Helix hispida, Löss, Kaiserstuhl. Aragonit.

Helix arbustorum, Löss, Kaiserstuhl. Aragonit.

Helix costata, Löss, Kaiserstuhl. Aragonit.

Helix moguntina, Littorinellenthon, Curve b. Wiesbaden.
 Aragonit.

Helix silvana, Miocän, Mörsingen. Aragonit.

Clausilia spec., Löss, Kaiserstuhl. Aragonit.

Pupa muscorum, Löss, Kaiserstuhl. Aragonit.

Pupa dolium, Löss, Kaiserstuhl. Aragonit.

Succinea oblonga, Löss, Kaiserstuhl. Aragonit.

Bulimus spec., lebend. Aragonit.

Cyclostoma elegans, lebend. Aragonit.

d) Cephalopoden.

Nautilus Pompilius, lebend. Aeussere und innere Schale Aragonit.

Argonauta spec., lebend. Kalkspat.

Parkinsonia spec., Brauner Jura, Bielefeld. Kalkspat.

Spirula spec., lebend. Aragonit.

Sepia officinalis, lebend. Der Schulp besteht aus Aragonit.

9. Arthropoden.

Crustaceen.

Balanus spec., lebend. Kalkspat.

10. Wirbeltiere.

Vögel.

Die Schale der Hühnereier besteht aus Kalkspat.

Vorliegende Arbeit wurde im Laufe des Jahres 1901 im chemischen Universitäts-Laboratorium (Abteilung der philosophischen Fakultät) zu Freiburg i. Br. ausgeführt. Dem Direktor des genannten Institutes, Herrn Professor Dr. GATTERMANN, sowie den Herren Hofrat Professor Dr. STEINMANN und Professor Dr. GRAEFF, durch deren Vorlesungen ich hauptsächlich zu diesen Untersuchungen angeregt wurde, sage ich auch an dieser Stelle für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank.
