

# XVI. Ueber den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates.

Theil II.

## Krystallisation des Calciumcarbonates aus sogenannten verdünnten Lösungen.

Von

Heinrich Vater in Tharand.

(Mit 2 Textfiguren.)

---

### Einleitung.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates\*) kann nicht umgangen werden, neben der Krystalldarstellung mittelst Diffusion auch die Darstellung mittelst Verdunstung von Lösungen von Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser anzuwenden. Da bei letzterem Verfahren die Lösungen ihre Concentration, d. h. ihren als Calciummonocarbonat bestimmten Gehalt an Calciumcarbonaten, während der Krystallisation beträchtlich ändern, so entsteht die Frage, ob die Concentration der Lösung die Krystallisation beeinflusst. Sollte dieses der Fall sein, so würde der Einfluss der Lösungsgenossen durch die krystallographische Einwirkung der Concentration eventuell modificirt werden, und könnte unter solchen Umständen der Einfluss der Lösungsgenossen nur dann in seinem wahren Umfange erkannt werden, wenn der Einfluss der Concentration bereits exact ermittelt worden ist. Aus diesem Grunde wurde die im Folgenden mitgetheilte Untersuchung durchgeführt.

---

\*) Vergl. Theil I der vorliegenden Abhandlung, diese Zeitschr. **21**, 433 f. Der vorliegende Theil knüpft besonders an die Abschnitte b., e. und f. des ersten Theiles an.

**a. Die von Rose und Credner angestellten Versuche über den Einfluss der Concentration der Lösungen von Calciumcarbonat in kohlenensäurehaltigem Wasser auf die Krystallisation dieser Verbindung.**

Bekanntlich ist der Einfluss der Concentration der Lösung von Calciumcarbonat auf die Krystallisation desselben bereits von Gustav Rose \*) untersucht worden. Da bei der Krystalldarstellung durch Wechselersetzung mittelst Diffusion neben dem Calciumcarbonat auch ein Lösungsgenosse entsteht, so kommen die von Rose a. a. O. mitgetheilten Diffusionsversuche \*\*) für den vorliegenden Zweck nicht in Betracht, sondern nur dessen zwei Reihen von Verdunstungsversuchen. Bei der einen Versuchsreihe wurden concentrirte Lösungen in Bechergläsern im Arbeitszimmer unbedeckt stehen gelassen. Als anfängliche Bildung wurde jedesmal Kalkspath beobachtet. Dann fährt jedoch Rose in seiner Beschreibung fort \*\*\*): »Lässt man aber die Bildung noch länger stehen, oder hat man die neu gebildeten Decken †) wieder (d. h. immer wieder) abgehoben, so fängt nun Aragonit, an sich zu bilden, der sich in kleinen prismatischen, büschel- oder garbenförmig zusammengehäuften Krystallen auf den Rhomboëdern des Kalkspaths ansetzt. Hat man die Auflösung des kohlen-sauren Kalkes acht Tage lang an der freien Luft stehen lassen, nimmt man dann die Decke ab und filtrirt die Auflösung, so bildet sich nun gar kein Kalkspath. Die Bildung des Aragonits entsteht also auch hier erst, nachdem schon fast aller kohlen-saurer Kalk sich abgesetzt hat, und die Auflösung nur noch äusserst verdünnt ist.« Die hierbei auftretenden Concentrationen werden von Rose nicht quantitativ angegeben, auch nicht die Grössenverhältnisse der Krystalle. Die Veröffentlichung von Abbildungen der aus verdünnten Lösungen erhaltenen Krystallisationen hat Rose beabsichtigt ††), eine derartige Veröffentlichung ist jedoch nicht erfolgt. Bei der anderen Versuchsreihe liess Rose Tropfen von Calciumcarbonatlösung auf einer Glasplatte verdunsten. Als Endergebniss theilt er mit †††): »Es bilden sich also auch bei der Verdunstung der Tropfen: Kreide in kleinen Kügelchen, Kalkspath

---

\*) G. Rose, Ueber die heteromorphen Zustände der kohlen-sauren Kalkerde (Fortsetzung des dritten Theiles). Monatsberichte der königl. preuss. Akademie d. Wiss. zu Berlin 1860, S. 575. Vergl. auch die vorliegende Abhandlung Theil I, S. 437.

\*\*) Ich bin damit beschäftigt, auch diese Versuche zu wiederholen.

\*\*\*) a. a. O. S. 580.

†) Unter »Decke« ist hier das auf der Oberfläche des Wassers schwimmende Aggregat von Calciumcarbonatkrystallen zu verstehen.

††) Vergl. a. a. O. S. 576, Note 3.

†††) a. a. O. S. 582.

in Rhomboëdern und Scheiben, und Aragonit in kleinen Stäben.« Ziffern-mässige Angaben und Abbildungen fehlen auch hier.

Diese Angaben Rose's sind vielfach citirt worden und finden sich in allen einschlägigen Lehrbüchern. Die ausdrückliche Mittheilung, Rose's Versuche nachgeprüft zu haben, findet sich jedoch nur bei Hermann Credner\*). Letzterer giebt an, dass auf der Oberfläche einer aus isländischem Doppelspath bereiteten Lösung bei einer 13° R. nicht überschreitenden Temperatur neben den gleich anfangs ausgeschiedenen, sich allmählich ab-rundenden Kalkspathrhomboëdern nach drei Monate langem Stehenlassen auch Aragonit entstand. Der Aragonit bildete eine ausserordentliche grosse Anzahl kleiner, zierlicher, z. Th. zu zweien unter schieferm Winkel erwachsener prismatischer, freischwimmender Krystalle, von welchen Credner a. a. O. Fig. 2 eine Abbildung giebt. Diese Abbildung zeigt neben einigen Kalkspathrhomboëdern eine grosse Anzahl prismatischer Krystalle, welche in Form und Auftreten lebhaft an die in vorliegender Abhandlung in Fig. 1 auf S. 222 dargestellten Gebilde erinnern.

Eine uneingeschränkte Bestätigung der Rose'schen Versuche stellen somit die Credner'schen Angaben nicht dar: Rose fand den Aragonit nach achttägigem, Credner erst nach dreimonatlichem Stehenlassen der Lösung ausgeschieden, und nach Rose bilden die ohne Einfluss von Lösungsgenossen entstandenen Aragonitprismen garben- und büschelförmige Aggregate, welche unter den vorliegenden Umständen dem Kalkspath aufwachsen, während nach Credner die unter diesen Verhältnissen gebildeten Aragonitprismen einzeln auftreten und frei schwimmen. Trotzdem schien nach diesen Untersuchungen der Einfluss der Concentration der Lösung auf die Krystallisation des Calciumcarbonates wohlerrwiesen, und versuchte ich daher jene zwei Concentrationen zu bestimmen, bei welchen bei der Temperatur des Laboratoriums einerseits Aragonit sich neben Kalkspath zu bilden beginnt, andererseits nur noch ausschliesslich Aragonit entsteht. Ausserdem beabsichtigte ich, hierbei nach jenen Ursachen zu suchen, warum die Krystallisationen aus möglichst chemisch reinen Lösungen neben den vorherrschend auftretenden Grundrhomboëdern noch Grundrhomboëder mit untergeordnet auftretenden anderweitigen Formen zur Entwicklung gelangen lassen.

In seiner Abhandlung »Ueber eine Pseudomorphose von Aragonit nach Kalkspath« berichtet Max Bauer\*\*) bei der Besprechung von Krystallisationen aus theils reinen, theils gemischten Lösungen von Calcium- und

\*) Credner, Ueber gewisse Ursachen der Krystallverschiedenheiten des kohlen-sauren Kalkes, Journal f. praktische Chemie, Neue Folge, 1870, 2, 292. Vergl. auch vor-liegende Abhandlung Theil I, S. 438.

\*\*) Max Bauer, Beiträge zur Mineralogie, VI. Reihe. Neue Jahrbuch 1890, 1, 23. Ref. in dieser Zeitschr. 21, 444. Vergl. auch diese Abhandlung Theil I, S. 440.

Baryumcarbonat: »In reinen  $\text{CaCO}_3$ -Lösungen haben sich immer nur die Rhomboëderchen gebildet, sonst nichts anderes, auch nicht die sonst vielfach erwähnten Nadelchen, Spiesse etc.« Nach der Niederschrift der vorliegenden Mittheilungen fällt mir bei einem erneuten Studium der eben erwähnten Abhandlung auf, dass, wenn auch Bauer den Einfluss der Concentration nicht mit in Untersuchung gezogen hat, doch aus der näheren Beschreibung der Experimente und dem eben citirten Satz hervorgeht, dass bei den letzten <sup>fer</sup> Experimenten, abweichend von denjenigen von Rose und Credner, selbst als die Lösungen die geeignete Concentration erlangt hatten, ausschliesslich Kalkspathkrystalle entstanden sind.

### b. Die Beschaffenheit der Lösungen von Calciumcarbonat in kohlenensäurehaltigem Wasser. Versuche von Schloesing und Caro.

Die ausschliesslich für die hier besprochenen Lösungen gebräuchliche Bezeichnungsweise: »Krystallisation aus Lösungen von verschiedener Concentration« ist eigentlich recht befremdlich. Eine Krystallisation vermag selbstverständlich nur in einer eben übersättigten Lösung vor sich zu gehen. Soll nun der »Einfluss der Concentration der Lösung auf die Krystallisation« festgestellt werden, so liegt nahe, zunächst zu versuchen, die mit dieser Bezeichnungsweise gemeinten Verhältnisse näher darzulegen, oder mit anderen Worten, eine Ansicht über die Beschaffenheit der Lösungen von Calciumcarbonat in kohlenensäurehaltigem Wasser zu entwickeln.

Ueber die Beschaffenheit dieser Lösungen liegt bereits eine sehr

1.	2.	3.		4.		5.		6.		7.		8.
		Gefund. Gehalt (g i. 1 l)		Berechneter Gehalt (g in 1 l)		Berechneter Gehalt (g in 1 l)		Berechneter Gehalt (g in 1 l)		Berechneter Gehalt (g in 1 l)		
Schloesing's Versuche.	Partial- druck der Kohlen- säure. $\alpha$ Atmo- sphären	Freie + halb- + vollstän- diggebun- den. $\text{CO}_2$	Als $\text{CaCO}_3$ bestimmter Gehalt an $\text{CaCO}_3 +$ $\text{CaC}_2\text{O}_5$	Als $\text{CaCO}_3$ berechn. Gehalt an $\text{CaC}_2\text{O}_5$ y g	Als $\text{CaCO}_3$ berechn. Gehalt an $\text{CaC}_2\text{O}_5$ z g	(Freie) $\text{CO}_2$ z g	Aequiv.		Aequiv.			
							(freier) $\text{CO}_2$ auf je 1 Aequiv. $\text{CaC}_2\text{O}_5$		Aequiv. (freier) $\text{CO}_2$ auf je 1 Aequiv. $\text{CaC}_2\text{O}_5$			
I	0,000504	0,06096	0,0746	0,0434	0,0612	0,0010	0,04		0,04			
II	0,000808	0,07241	0,085		0,0732	0,0016	0,05		0,05			
III	0,00333	0,123	0,1372		0,1250	0,0065	0,12		0,12			
IV	0,01387	0,21836	0,2231		0,2148	0,0270	0,29		0,29			
V	0,0282	0,3104	0,2965		0,2811	0,0549	0,44		0,44			
VI	0,05008	0,4085	0,360		0,3493	0,0976	0,63		0,63			
VII	0,1422	—	0,533		0,5186	0,2446	0,96		0,96			
VIII	0,2538	1,0722	0,6634		0,6458	0,4945	1,74		1,74			
IX	0,4167	1,5005	0,7875		0,7792	0,8118	2,37		2,37			
X	0,5533	1,8463	0,8855		0,8675	1,0780	2,82		2,82			
XI	0,7297	2,2698	0,972		0,9633	1,4217	3,35		3,35			
XII	0,9841 (Reine $\text{CO}_2$ )	2,8642	1,086		1,0788	1,9173	3,95		3,95			

eingehende Untersuchung von M. Th. Schloesing \*) vor. Schloesing experimentirte in folgender Weise: Durch reines Wasser, welches Calciumcarbonat im Ueberschuss enthielt, wurde ein Strom eines Gemisches von Kohlensäure und Luft geleitet. Die Temperatur des Wassers wurde durch ein Wasserbad mit Thermoregulator beständig auf 16° C. erhalten, und das Gemisch von Kohlensäure und Luft vermittelt complicirter Vorrichtungen während der Dauer der einzelnen Versuche vollkommen homogen hergestellt. Hierdurch war es möglich, Lösungen unter dem Einfluss von Kohlensäure von zwölf verschiedenen Beträgen des [Partial]-Druckes herzustellen. Nach sechs- bis siebentägiger Einwirkung betrachtete Schloesing die Lösungen als gesättigt. Die unmittelbaren Versuchsergebnisse finden sich auf nebenstehender Tabelle in den Spalten 2—4 mitgetheilt. Bei jedem Versuche wurde der Druck der Kohlensäure ( $x$ , Spalte 2), die Gesamtmenge der im Wasser gelösten (freien, halb- und ganzgebundenen) Kohlensäure (Spalte 3) \*\*) sowie der als Monocarbonat berechnete Gesamtkalkgehalt der Lösung (Spalte 4) \*\*) bestimmt.

Um die erhaltenen Werthe zu erklären, fügte Schloesing der üblichen Voraussetzung, dass sich Calciummonocarbonat im Wasser mit Kohlensäure zu löslichem Bicarbonat zu verbinden vermöge, die fernere Annahme hinzu, dass der Gehalt des Wassers an Calciumbicarbonat die Fähigkeit des Wassers, freie Kohlensäure nach dem Absorptionsgesetze und Calciummonocarbonat zu lösen, nicht merklich ändere. Schloesing bestimmte die Löslichkeit des reinen Wassers für Calciummonocarbonat zu 0,0131 g im Liter, die Löslichkeit für Kohlensäure bei einer Atmosphäre Druck zu 4,9483 g im Liter. Nunmehr konnte auf Grund obiger Annahme aus  $x$  und den gefundenen Gesamtmengen Calciumcarbonat die im Wasser vorhandene Gesamtmenge der Kohlensäure berechnet werden, und stimmten die berechneten mit den beobachteten Werthen vorzüglich überein. Ausserdem ergab sich, dass zwischen der dem gelösten Bicarbonat entsprechenden Menge Monocarbonat ( $y$ ) und dem Druck der Kohlensäure ( $x$ ) folgender Zusammenhang besteht:

$$x^m = ky \quad (I)$$

worin  $m = 0,37866$   
und  $k = 0,92128$

Diese empirisch gefundene Gleichung (I) gilt jedoch nur für das Intervall von  $x=0$  bis  $x=1$ , für welches Intervall dieselbe verificirt worden

\*) M. Th. Schloesing, Sur la dissolution du carbonate de chaux par l'acide carbonique. Comptes rendus 1872, 74, 1552 und 75, 70.

\*\*) Die im Original in mg mitgetheilten Mengen habe ich der Gleichmässigkeit halber in g umgeschrieben, was um so rathsamer ist, als Schloesing selbst in seinen Rechnungen das g als Einheit einführt.

ist. Vergl. unten S. 217 die zweite Anmerk. Ausserdem wies Schloesing nach, dass das Baryumcarbonat ein genau entsprechendes Verhalten zeigt.

Wenn auch die von Schloesing gefundenen Werthe wohl z. Th. einer (sicher dem absoluten Betrage nach geringfügigen) Correctur bedürfen, worauf ich an anderem Orte zurückerzückzukommen denke, so sind doch diese Versuche, da sie alle in gleicher Weise ausgeführt worden sind, unter sich exact vergleichbar, und beweisen dieselben die Richtigkeit der Annahmen Schloesing's vollkommen. In die Tabelle auf S. 212 habe ich in den Spalten 5—7 die nach Schloesing's Zahlen vorhandenen Mengen der Lösungsgenossen bei den verschiedenen  $x$  eingetragen. Die mit Hülfe der Gleichung (1) berechneten Werthe für  $y$  (Spalte 6) sind einer Tabelle von Schloesing entnommen. Die Werthe der Spalte 7 wurden dem Absorptionsgesetz gemäss aus der Schloesing'schen Zahl 1,9483 ermittelt.

A. a. O. stellt Schloesing seine eben entwickelten Ansichten über Beschaffenheit der Lösung von Calciumcarbonat als durch das Experiment verificirte Hypothesen über die Existenz des Calciumbicarbonats und über das Verhalten der drei Lösungsgenossen dar. Schloesing's Annahme über das Verhalten der drei Lösungsgenossen kann jedoch nicht mehr als besondere Hypothese gelten, vielmehr folgt dieselbe nach der inzwischen immer mehr ausgebildeten Lehre vom chemischen Gleichgewicht\*) ohne weiteres aus der Annahme der Existenz von Calciumbicarbonat.

Da es noch nicht gelungen ist, das Calciumbicarbonat zu isoliren, so können die Eigenschaften desselben vorläufig nur mittelbar festgestellt, beziehungsweise mit einiger Wahrscheinlichkeit aus der Analogie erschlossen werden. Die der Kohlensäure in der Bildung der sauren Salze am nächsten stehenden Säuren sind die bisher ebenfalls nur als Anhydrid isolirten Verbindungen schwefelige Säure und Chromsäure. Von diesen drei Säuren sind wohl die doppeltsauren Salze der Alkalien, jedoch nicht — mit einer Ausnahme — jene der alkalischen Erden dargestellt worden. Die einfach sauren Salze der genannten Säuren mit den alkalischen Erden sind gleichmässig in der Lösung der betreffenden Säuren in Wasser viel leichter löslich, als in reinem Wasser, jedoch nur das Baryumbichromat liess sich unzersetzt und zwar als  $BaCr_2O_7 + 2aq$  abscheiden. Das letztere Salz wird durch reines Wasser zersetzt, und ist nur in Chromsäurelösung unzersetzt löslich. Es ist daher die Möglichkeit, dass alkalische Erden auch mit solchen Säuren, deren Anhydride sich mit Wasser nicht zu Hydraten umsetzen, saure Salze zu bilden vermögen, erwiesen. Entsprechend der Zusammensetzung des Kaliumbichromats  $K_2Cr_2O_7$  möchte ich für das Calciumbicarbonat

---

\*) Vergl. über das chemische Gleichgewicht z. B. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie 1887, 2, 640 ff.

die Formel  $CaC_2O_5$  aufstellen \*). Von diesem Salze ist zweifellos anzunehmen, dass es wie das Baryumbichromat (und sehr zahlreiche andere sogenannte saure Salze) durch Wasser in beträchtlichem Maasse zerlegt wird \*\*). Bei einer Lösung von (isolirtem) Calciumbicarbonat in Wasser würde daher durch die Einwirkung des letzteren ein Theil des Bicarbonates in Monocarbonat und freie Kohlensäure zerlegt. Die Zerlegbarkeit des Calciumbicarbonates durch Wasser bedingt somit die gleichzeitige Gegenwart von Monocarbonat und freier Kohlensäure, und entspricht daher die Beschaffenheit einer Lösung von Calciumbicarbonat, beziehungsweise einer Lösung von »Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser«, dem Gleichgewichtszustand zwischen den vier Substanzen: Calciumbicarbonat, Wasser, Calciummonocarbonat, freier Kohlensäure. Wären sowohl das Calciummonocarbonat als auch die Kohlensäure in Wasser leicht lösliche, beziehungsweise, einmal im Wasser gelöst, beim Stehen an der Luft gelöst bleibende Substanzen, so würde der Gleichgewichtszustand einer durch Auflösen von isolirtem Calciumbicarbonat in Wasser bereiteten Lösung (abgesehen von der Affinität) ausschliesslich von dem Mengenverhältnisse zwischen dem Wasser und dem zugefügten Calciumbicarbonat abhängen, und würden sich Calciummonocarbonat und freie Kohlensäure stets in äquivalenter Menge vorfinden. Die wirklichen Löslichkeitsverhältnisse ändern jedoch dieses Gleichgewicht in quantitativer Hinsicht ganz erheblich. Das in Wasser sehr schwer lösliche Monocarbonat scheidet sich bis auf höchst geringe Mengen ab. Im wesentlichen im festen Aggregatzustande zugegen, wirkt das Calciummonocarbonat bei der Bildung des Gleichgewichtes zwischen den vier Substanzen nicht mehr mit seiner Masse, sondern nur mit einem von der anwesenden Menge unabhängigen Wirkungscoefficienten ein. Hierdurch ändert sich der Gleichgewichtszustand zwischen den vier Substanzen in der Weise ab, dass die Menge des unzersetzten Bicarbonates (abgesehen von dem Einflusse der Affinität) von dem Mengenverhältniss zwischen dem Wasser und der von demselben gelösten freien Kohlensäure bedingt wird, während die Menge des gelösten Monocarbonates constant bleibt. Da die gegenseitige Einwirkung von Lösungsgenossen auf die von chemischen Umsetzungen unbeeinflussten Löslichkeitsverhältnisse erst bei höherer

---

\*) Die Formeln  $K_2C_2O_5 + H_2O$ ,  $Na_2C_2O_5 + H_2O$ ,  $K_2S_2O_5 + H_2O$  etc. erscheinen mir ebenfalls wahrscheinlicher als die gegenwärtig üblichen Formeln  $KHCO_3$  etc. Die wasserfreien Bisulfite der fixen Alkalien sind bereits dargestellt, und ist es sehr bemerkenswerth, dass das Ammonium (trotz des Auskrystallisirens aus Wasser) nur das wasserfreie Salz  $[NH_4]_2S_2O_5$  liefert.

\*\*) Die fernere Zerlegung des Monocarbonates durch Wasser, sowie eventuell die elektrolytische Dissociation ebenfalls zu berücksichtigen, erscheint bei dem gegenwärtigen Zustande der Kenntnisse von den quantitativen Affinitätsverhältnissen der Kohlensäure und der elektrolytischen Dissociation noch nicht möglich.

Concentration bemerkbar wird, die Gesamtmenge der aufgenommenen Substanzen der vorliegenden Lösungen jedoch nur Bruchtheile eines Procentes betragen, so folgt hieraus, dass sowohl das Calciummonocarbonat, als auch die Kohlensäure nach Massgabe ihrer Löslichkeit in reinem Wasser unter den vorliegenden Verhältnissen in Lösung gehen. Ist nun, wie bei Schloesing's Versuchen, durch Ueberschuss an Calciummonocarbonat dafür gesorgt, dass die Einwirkung desselben in relativ kurzer Zeit merklich zum Abschluss gelangt, und die Menge des Wassers constant, so verlangt der eben angegebene Gleichgewichtszustand, dass die Menge des gelösten Calciumbicarbonates eine Function der gelösten freien Kohlensäure darstellt. Dies ist auch thatsächlich der Fall. Da einerseits, wie Schloesing nachgewiesen hat, die Menge des Bicarbonates eine Function des Kohlensäuredruckes ist (laut Gleichung I auf S. 243), und andererseits die freie Kohlensäure dem Absorptionsgesetze gemäss zugegen ist, also deren Menge ebenfalls durch den Kohlensäuredruck bedingt wird, so lässt sich die Menge des Bicarbonates auch als Function der Menge der freien Kohlensäure auffassen.

Es ist nicht ohne Interesse, die Abhängigkeit der Menge des Bicarbonates ( $y$ , vergl. S. 242) von der Menge der gelösten freien Kohlensäure näher festzustellen. Bezeichnet  $a$  ( $= 1,9483$  g) die von 1 l reinem Wasser bei 1 Atmosphäre Druck absorbirte Menge und  $z$  die von dem gleichen Volumen Wasser bei dem Drucke von  $x$  Atmosphären gelöste Anzahl Gramm freier Kohlensäure, so ist nach dem Absorptionsgesetze

$$z = a \cdot x. \quad (\text{II})$$

Aus (I) und (II) ergibt sich nach geringer Umformung

$$y = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{z}{a}\right)^m. \quad (\text{III})$$

Die Gleichung (III) lässt erkennen, dass die relativen Mengen freier Kohlensäure, welche, falls der Ausdruck erlaubt ist, nothwendig sind, um das Calciumbicarbonat vor der Zerlegung durch Wasser zu schützen, mit dem Gehalte des Wassers an Bicarbonat sehr beträchtlich wachsen. Um dies auch unmittelbar zu veranschaulichen, ist in der Tabelle auf S. 242 in der 8. Spalte angegeben worden, wieviel Aequivalente freier Kohlensäure in den betreffenden Lösungen neben je einem Aequivalent Bicarbonat vorhanden sind. Die Erscheinung, dass sich freie Kohlensäure in einem immer grösseren Aequivalentbetrage in der Lösung befinden muss, um die Bildung von fernern Bicarbonat zu ermöglichen, spricht keineswegs gegen die Existenz von  $\text{CaC}_2\text{O}_5$ , sondern stimmt vollkommen mit dem überein, was für das chemische Gleichgewicht bisher ermittelt worden ist.

Die Gleichung (I) beziehungsweise (III) gestattet noch einen ferneren Schluss auf die Beschaffenheit der Lösung des Calciumcarbonates in kohlen-

säurehaltigem Wasser. Aus den erwähnten Gleichungen folgt, dass unter erhöhtem Druck der über der Lösung befindlichen Kohlensäureatmosphäre sich noch mehr Calciumbicarbonat bilden würde. Eine Aenderung dieses Verhaltens wird bei gesteigertem Drucke der Kohlensäure jedoch dann eintreten, wenn das Wasser mit Calciumbicarbonat gesättigt ist: eine Erhöhung des Druckes der Kohlensäure vermag dann wohl noch die Menge der freien Kohlensäure, jedoch nicht mehr die Menge des Calciumbicarbonates zu vermehren. Hiermit stimmen Versuche von Caro\*) überein, aus welchen hervorgeht, dass bei beliebig gesteigertem Drucke die Menge des als Bicarbonat gelösten Monocarbonates 3 g nicht überschreitet. Dieses Maximum des Gelösten erreichte Caro bei 5° C. mit vier Atmosphären Druck, bei 10° und 13° C. mit fünf Atmosphären und bei 20° mit sieben Atmosphären\*\*). Bei 1 Atmosphäre Kohlensäuredruck vermöchte daher das Wasser als Lösungsmittel noch mehr denn ca. 1 g Calciumcarbonat als Bicarbonat zu lösen, das Wasser als chemisches Agens macht jedoch die Bildung einer grösseren Menge von Bicarbonat unmöglich.

Somit stellen die Lösungen von Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser gesättigte Calciummonocarbonatlösungen dar, welche ausserdem wechselnde Mengen von Kohlensäure und eine in ihrem Maximum von der Quantität der letzteren abhängige Menge von Calciumbicarbonat enthalten. In Bezug auf das Calciumbicarbonat sind jedoch diese Lösungen bei einem Kohlensäuredrucke von 1 Atmosphäre und weniger noch weit vom Sättigungspunkte entfernt.

Diese Auffassung ermöglicht über den Vorgang der Ausscheidung des Calciumcarbonates aus kohlensaurer Lösung genauere Rechenschaft zu geben.

Entsteht in kohlensäuregesättigtem Wasser durch Wechselersetzung diffundirender Salze Calciumbicarbonat\*\*\*), so hat dasselbe bei Beginn der Reaction eine solche Uebersahl von Aequivalenten freier Kohlensäure zur Seite, dass dasselbe zunächst (merklich) unzerlegt bleibt. Mit der wachsenden Menge von Bicarbonat beginnt jedoch die zerlegende Thätigkeit des Wassers, und gleichzeitig mit dem Erreichen der durch die Gleichung (III) gegebenen Concentration  $y$  ist auch die Lösung an Monocarbonat gesättigt. Das nach diesem Zeitpunkte entstehende Bicarbonat vermag, obgleich das

\*) Caro, Arch. Pharm. [3] 4, 445. — Citirt nach Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie 1886, 2, Abth. I, 359.

\*\*) Nach Schloesing's Gleichung (I) entspricht dem Werthe  $y = 3$  g ein Druck  $x = 14,66$  Atmosphären. Wenn auch die von Caro ermittelten Werthe den Charakter ungefährer Bestimmungen an sich tragen, so beweisen dieselben doch, dass Schloesing's Gleichung für höheren Druck nicht mehr gilt.

\*\*\*) Vergl. die vorliegende Abhandlung Theil I, S. 442.

Wasser als Lösungsmittel an dieser Verbindung noch ungesättigt ist, nicht mehr die gelöste Menge des Bicarbonates zu steigern, indem nunmehr das Wasser ständig eine der neu entstehenden gleiche Menge von Bicarbonat zerlegt. Hierdurch wird die Lösung an Monocarbonat übersättigt, welches deshalb auskrystallisirt. Da das Wasser bereits mit Kohlensäure gesättigt ist, so kann die bei der Spaltung der Bicarbonate frei werdende Kohlensäure nicht mehr gelöst werden, sondern muss dieselbe gasförmig entweichen.

Wird eine bei 1 Atmosphäre Druck der Kohlensäure im Gleichgewichtszustande befindliche Bicarbonatlösung unbedeckt hingestellt, so entweicht allmählich die Kohlensäure (bis auf einen minimalen Rest). Hierdurch wird das durch die Gleichung (III) gegebene Gleichgewicht zerstört, was die Zerlegung einer entsprechenden Menge Calciumbicarbonat durch Wasser bedingt. Also auch in diesem Falle tritt eine Uebersättigung der Lösung an Calciummonocarbonat und eine Krystallisation desselben ein. Während dieser durch das Entweichen der Kohlensäure bedingten Krystallisation sinkt der ganz überwiegend von Bicarbonat gebildete, aber allgemein durch die entsprechende Menge Monocarbonat angegebene Gesamtcalciumcarbonatgehalt von ca. 1 g im Liter auf ca. 0,035 g\*) herab. In dem Ausdruck »Krystallisation bei verschiedener Concentration der Calciumcarbonatlösungen« wird nun unter »Concentration« der als Monocarbonat bestimmte Gesamtcalciumcarbonatgehalt verstanden. Der eben erwähnte Ausdruck ist daher eine nicht ganz correcte Bezeichnung für: »Krystallisation des Calciumcarbonates in Gegenwart verschiedener Mengen von Calciumbicarbonat und Kohlensäure«.

**c. Die Krystallisation des Calciumcarbonates aus wässriger Lösung in Gegenwart verschiedener Mengen von Calciumbicarbonat und Kohlensäure. Versuch 31—50. Discussion der Versuche von Rose und Credner.**

Die von mir a. a. O. mitgetheilten Versuche Nr. 1 und Nr. 2 (letzteren mehrfach wiederholt), ferner Nr. 15 bis Nr. 30, sowie eine grössere Anzahl später zu veröffentlichender Versuche habe ich zum Zwecke der Feststellung des Einflusses der Lösungsgenossen nicht weiter beobachtet, als dass der durch das Stehenlassen an der Luft sich verringernde Gehalt an Calciumcarbonaten noch ca. 0,25 g Calciummonocarbonat im Liter entsprach. Behufs Ermittlung der oben S. 244 erwähnten Concentrationen, bei welchen die vorliegenden Lösungen Aragonit auskrystallisiren lassen sollen, und um zugleich zu erfahren, ob diese Concentrationen durch Lösungsgenossen

---

\*) Vergl. unten den Abschnitt d. S. 225.

beeinflusst werden, wurden sämtliche Versuche nach dem eben angegebenen Zeitpunkte noch so lange stehen gelassen, bis eine dem Wasser entnommene Probe mit Ammoniak keine Trübung mehr gab. Bei einigen Versuchen wurde sogar die Beobachtung noch länger fortgeführt und hierbei das verdunstende Wasser einige Male durch destillirtes Wasser ersetzt. Hierbei wurde jedoch trotz emsigen Suchens kein Mal das Auftreten von Aragonit neben Kalkspath beobachtet.

Daher versuchte ich, den oben S. 210 mitgetheilten Versuch Rose's, bei welchem die Lösung von den bereits ausgeschiedenen Kalkspathkrystallen durch Filtriren getrennt wurde, zu wiederholen. Zu diesem Zwecke füllte ich 500 ccm einer concentrirten Lösung von chemisch reinem Calciumcarbonat\*) in ein Becherglas, in welchem sie zufällig genau 40 cm hoch stand. Die Lösung enthielt im Liter 4,34 g Calciumcarbonat. Nach acht Tagen, bei einer zwischen 40° und 20° schwankenden Temperatur, waren 4 mm Wasser abgedunstet und hatte sich auf der Oberfläche des Wassers eine compacte Decke von Krystallen gebildet, welche ausschliesslich aus Kalkspathrhomboëdern bestanden und deren Durchmesser bis 0,4 mm betrug. Die Lösung wurde filtrirt, in ein engeres Becherglas ebenfalls 40 cm hoch eingefüllt und in dem hierbei bleibenden Rest der Lösung der Gehalt an Calciumcarbonat bestimmt. Derselbe betrug noch 4,07 g im Liter. Die filtrirte Lösung war bereits am nächsten Tage wieder mit einer Decke zusammenhängender Rhomboëder überkrustet, Aragonit hatte sich nicht gebildet. Rose's Lösungen müssen daher von ganz anderer Beschaffenheit, insbesondere weit weniger concentrirt gewesen sein.

Rose's Versuche, Tropfen auf einer Glasplatte verdunsten zu lassen, wurden ebenfalls wiederholt. Es wurden hierbei Tropfen von 2—20 mm Durchmesser und hierdurch bedingter verschiedener Höhe auf Objectträgern eintrocknen gelassen. Angewendet wurden drei Lösungen, je eine solche mit 4,34, 0,40 und 0,04 g Calciumcarbonat im Liter. Es bildeten sich Rhomboëder und kleine Scheibchen. Die Rhomboëder hatten je nach der Grösse und Concentration der Tropfen einen Durchmesser von 0,004 bis 0,045 mm. Der Einfluss der Verdünnung setzte weit mehr die Anzahl der Rhomboëder, als wie die Grösse derselben herab, hingegen war die Höhe der Tropfen von massgeblichen Einfluss. Die kleinen Scheibchen traten nur in der Krystallisation aus der concentrirten Lösung auf und hatten den doppelten bis dreifachen Durchmesser der grössten gleichzeitig entstehenden Rhomboëder. Rose hält die Scheibchen für Kalkspath. Dieselben sind mir schon wiederholt entgegengetreten. Immer einander ähnlich, sind sie doch immer wieder etwas verschieden. Mit wenigen Worten lässt sich über dieselben nichts sagen. Da die beiden ausschlaggebenden Lösungen von geringer

\*) Ueber die Bereitung des Calciumcarbonates s. Theil I. Versuch 2. S. 444.

Concentration diese Gebilde nicht enthielten, mag eine Erörterung des Wesens dieser letzteren hier unterbleiben. Aragonitprismen konnten nicht aufgefunden werden.

Trotz dieser negativen Ergebnisse gewissermassen gelegentlicher Beobachtungen und der Wiederholung von Rose's Versuchen wurde dennoch eine systematische Untersuchung durchgeführt.

**Versuche Nr. 31—50.** Durch Verdünnung von kohlensäuregesättigter und relativ mit Bicarbonat gesättigter Lösung von festgestelltem Gehalt mit kohlensäurefreiem destillirtem Wasser, welches einen bei 150° getrockneten Rückstand von 0,008 g im Liter besass, wurden Lösungen dargestellt, welche, durch Monocarbonat ausgedrückt, folgende auf 1 Liter bezogene Concentration besaßen: 0,50 g (Versuche Nr. 31 und Nr. 41), 0,40 g (32 und 42), 0,30 g (33 und 43), 0,20 g (34 und 44), 0,18 g (35 und 45), 0,16 g (36 und 46), 0,14 g (37 und 47), 0,12 g (38 und 48), 0,10 g (39 und 49, beide Versuche wurden doppelt aufgestellt), 0,05 g (40 und 50, beide Versuche wurden doppelt aufgestellt). Diese Lösungen wurden in Krystallisirschalen, welche sie anfänglich 50 mm hoch erfüllten, unbedeckt stehen gelassen. Die Versuche 31—40 gelangten in einem ungeheizten Raume, dessen Temperatur zwischen 5° und 10° C. schwankte, zur Aufstellung, während die Versuche Nr. 41—50 in einem geheizten Zimmer Platz fanden, dessen Temperatur zwischen 10° und 20° C. variirte. Es ist durch das Ergebniss gegenstandslos geworden, von diesen Versuchen im Einzelnen anzugeben, nach wieviel Tagen ~~(die Krystallisation)~~ und bei welchem Wasserstande die Krystallisation begonnen, wie zahlreich und wie gross die Krystalle u. s. w. Es lassen sich vielmehr die Versuche genügend eingehend gemeinsam beschreiben.

Die Lösungen mit dem höchsten Calciumbicarbonatgehalte begannen bereits nach drei Tagen an der Oberfläche des Wassers zu krystallisiren, während die verdünnteren Lösungen in genau der Verdünnung entsprechenden Reihe allmählich nachfolgten. Auf der Oberfläche der 0,05 g-Lösungen bildeten sich im ungeheizten Raume nach sechs Wochen, im geheizten nach drei Wochen die ersten Krystalle. Die Krystallisationen an den Wänden und auf dem Boden der Schalen\*) bildeten sich in regelmässiger Reihenfolge bei den concentrirteren Lösungen einige Tage, bei den verdünnteren Lösungen ein paar Wochen später, wie die Krystallisation an der Oberfläche des Wassers, fehlten jedoch bei keinem Versuche. Die Lösungen verdunsteten durchschnittlich in dem ungeheizten Zimmer 4,5 mm, in dem geheizten 3 mm während einer Woche. Ausser den Krystallen stellten sich auf der Oberfläche des Wassers noch sehr viel Staub und zahllose Mikroorganismen ein, während auf dem Boden der Gefässe sich ebenfalls zahl-

\*) Vergl. Theil I, S. 477.

lose Mikroorganismen ansiedelten. Um die Formen der Stäubchen und gewisser Mikroorganismen als solche kennen zu lernen, wurden in jedem der beiden Zimmer destillirtes Wasser aufgestellt, und dessen Decke von Staub und Mikroorganismen zum Vergleiche herangezogen.

Die Krystallisation bestand bei sämtlichen Versuchen ausschliesslich aus Kalkspath, welcher in seiner Krystallform, dem Grundrhomboëder, mit der Krystallisation aus einer 4 g-Lösung identisch ist.

Die Maximalgrösse der aus einer ca. 4 g-Lösung an der Oberfläche des Wassers ausgeschiedenen Krystalle beträgt nach der Zersetzung von sämtlichem Bicarbonat 0,12 mm. Bei einer solchen Lösung bilden die Krystalle eine zusammenhängende, hin und wieder kleinste Oeffnungen zeigende Decke. Bei den Versuchen 34—50 treten die Krystalle an der Oberfläche minder zahlreich und nur in einzelnen Krystallen oder einzelnen Krystallgruppen auf. Die Maximalgrösse der Individuen beträgt bei Nr. 34 und Nr. 44 0,09 mm und sinkt allmählich mit zunehmender Verdünnung bei den 0,05 g-Lösungen auf 0,04 mm herab. Es sinkt daher die Grösse der Krystalle weit langsamer, als der Gehalt der Lösung an Bicarbonat, was selbstverständlich mit einer desto rascheren Abnahme der Individuenzahl verbunden ist. Die Krystalle auf dem Boden der Schalen stehen an Menge und Grösse den Krystallen an der Oberfläche des Wassers stets um ein Geringes nach.

In Bezug auf den Krystallhabitus stimmen die Versuche 34—50 völlig mit dem Versuch 2, Theil I, S. 444 überein, das Verhältniss der Betheiligung der Formen wird jedoch bei der sinkenden Menge des Calciumbicarbonates ein anderes. Neben selbständig auftretenden Grundrhomboëdern sind auch solche mit undeutlichen Modificationen an den Randkanten, bezw. Ecken zur Entwicklung gelangt, und einige Grundrhomboëder sind sogar deutlich mit einem steilen negativen Rhomboëder combinirt. Das basische Pinakoid konnte nicht aufgefunden werden. Die bei Beginn der Krystallbildung aus concentrirteren Lösungen auftretenden Krystalle sind z. Th. ausschliesslich, z. Th. fast ausschliesslich tadellose reine Grundrhomboëder. Sowohl bei den Krystallisationen aus ursprünglich concentrirteren Lösungen (über 0,20 g), als wie bei den Krystallisationen aus gleich von Anfang an verdünnten Lösungen nimmt jedoch die relative Menge der modificirten Formen ganz ersichtlich mit der durch die Calciumcarbonatausscheidung hervorgerufenen bez. ursprünglichen Verdünnung zu. Ferner sind die Abweichungen vom reinen Grundrhomboëder auf dem Boden der Schalen stets grösser als an der Oberfläche des Wassers\*). Wie bereits Theil I, Abschnitt *f.* ausgesprochen, ist zu vermuthen, dass diese bei den Krystallisationen aus (möglichst) chemisch reinen Lösungen vorkommenden Ab-

\*) Ueber diese allgemeine Erscheinung vergl. Theil I, S. 477.

weichungen vom Grundrhomboëder durch minimale Mengen von Lösungsgenossen bedingt werden, welche trotz aller Vorsicht sich (als Verunreinigungen) in der Calciumcarbonatlösung vorfinden. Es liegt sehr nahe, anzunehmen, dass die Carbonatlösung mit einer Spur Salzsäure verunreinigt ist, da die letztere sowohl von dem Calciumchlorid herrühren könnte, aus welchem das gelöste Calciumcarbonat hergestellt wurde, als auch die Möglichkeit vorliegt, dass die theilweise aus Marmor und Salzsäure bereitete Kohlensäure nicht genügend gereinigt war. Es liess sich jedoch ein Nachweis eines Chlorgehaltes der betreffenden Lösungen nicht erbringen\*). Hingegen hat die Annahme, dass die von dem Wasser den Glasgefässen entnommene Kieselsäure die Ursache ist, sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich. Die mit der Verdünnung zunehmenden Abweichungen vom Grundrhomboëder würden sich dann dadurch erklären, dass die Kieselsäure von der Verdünnung nicht mitbetroffen, in Bezug auf das sich immer spärlicher ausscheidende Calciumcarbonat in einer immer beträchtlicheren relativen Menge vorhanden ist. Diese Möglichkeit werde ich weiter untersuchen.

Die Kanten der Grundrhomboëder sind in den ersten Tagen nach dem Auftreten der Krystalle tadellos scharf und die Flächen vollkommen eben. Bei längerem Verweilen in der Lösung werden jedoch die Kanten von zahlreichen Individuen theilweise undeutlich und die Flächen z. Th. unregelmässig angegriffen. Die Krystalle auf dem Boden der Schalen, welche ich erst bei dem Abschlusse der Versuche nach dreimonatlichem Stehen der Lösung untersucht habe, waren in noch weit grösserer Anzahl und häufig in noch weiter gehender Weise an ihrer Oberfläche zerstört, wie die Krystalle an der Oberfläche des Wassers. Es hat den Anschein, als ob diese Zerstörung der Krystalle in irgend einer Weise mit dem Auftreten der zahllosen Mikroorganismen zusammenhängt.

Während der Ausführung dieser Versuche glaubte ich eine Zeit lang, den Aragonit endlich erhalten zu haben. Am 15. Tage nach Aufstellung der



Versuche zeigten die im geheizten Zimmer aufgestellten Lösungen mit einem anfänglichen Gehalte von 0,48 und weniger Gramm zahlreiche kleine Gebilde (s. Fig. 1), welche bei schwächerer Vergrösserung in Bezug auf Form und Art des Auftretens den Aragonitprismen in Credner's Figur 2 (siehe oben S. 244) genau zu entsprechen schienen. Die Lösungen mit 0,42 und weniger

\*) Die Theil I S. 442 in der ersten Anmerkung erwähnte Spur Salzsäure rührte, wie sich bald herausstellte, von der bei der Silbernitrat-Reaction zum Ansäuern benutzten Salpetersäure her.

Gramm Gehalt hatten ausschliesslich diese Gebilde und noch keinen Kalkspath entwickelt, und lag somit die Vermuthung nahe, dass die gesuchten Concentrationen aufgefunden waren. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich jedoch, dass diese (in Salzsäure unlöslichen) Gebilde Bacterien sind, und zwar, nach freundlicher Bestimmung des Herrn Dr. Hiltner an der pflanzenphysiologischen Versuchsstation in Tharand, Jugendstadien einer Clostridium ähnlichen Form. Diese Stäbchen sind in ihren krystallähnlichen Entwicklungsstadien streng parallelwandig und im Mittel etwa zehnmal so lang als breit. Die Länge der mir vorliegenden Form steigt in den verdünntesten ~~Lösungen~~ bis auf 0,045 mm, mit welcher Länge jedoch nur die Bacterien in der 0,05-Lösung gleich von Anfang an auftraten. In der 0,10- und den concentrirten Lösungen betrug die Maximallänge anfangs nur 0,007 mm. Diese parallelwandigen Stäbchen sind — wenigstens bei schwächeren Vergrösserungen — wasserklar, und machen vollkommen den Eindruck von einer Combination von Prismen mit gerader Endfläche. Bei stärkerer Vergrösserung mittelst Immersionsobjective ist jedoch deutlich zu sehen, dass die Endigungen nicht rechtwinklig aufgesetzte Ebenen sind, sondern, wie Fig. 2 darstellt, halbkugelige Form besitzen. Im zweiten Monat der Versuchsdauer entstanden diese Bacterien, und zwar zunächst in kleinen Individuen, nach und nach bei den Versuchen 34—34, sowie schliesslich auch auf zwei in dem geheizten Zimmer aufgestellten ferneren Lösungen, welche bei Beginn der Versuche chemisch reines gefälltes Calciumcarbonat bzw. Kalkspath von Island in relativer Sättigung enthielten. In den oben S. 224 erwähnten Schalen mit destillirtem Wasser, welche nunmehr aufgestellt wurden, entstand in der geheizten Stube schon nach ein paar Tagen die Bacterie in ihrer grossen Form. In Lösungen, welche ausser dem Calciumcarbonat noch Lösungsgenossen enthielten \*), habe ich die Bacterien niemals bemerkt. Im dritten Monat der Versuchsdauer haben die Bacterien der verdünntesten Lösungen in dem geheizten Zimmer sich gekrümmt, zum Theil andere Formen angenommen u. s. w. \*\*). Ausser diesen Bacterien fanden sich noch massenhafte anderweitige Mikroorganismen vor. In dem ungeheizten Zimmer war auch reichstes Leben von Mikroorganismen entstanden, aber nicht die erwähnte Art, wenigstens nicht in dem eben geschilderten Stadium.

\*) Als solche sind ausser den a. a. O. bei den Versuchen 15—30 genannten noch Gyps, Strontiumcarbonat und Baryumcarbonat angewendet worden.

\*\*) Wie es für Clostridium charakteristisch ist, treten auch bei den vorliegenden Bacterien zur Zeit der beginnenden Sporenbildung Ausbuchtungen auf, in Folge deren die ursprünglich parallelwandigen Stäbchen keulenförmige oder kaulquappenartige Gestalt annehmen. Die Bacterien bilden zwischen sich ein äusserst zartes, scheinbar amorphes, das Wasser schliesslich lückenlos bedeckendes Häutchen. In der oben erwähnten Versuchsstation tritt diese Bacterienform sehr häufig auf Nährstofflösungen auf.

Wie die Versuche 34—50 beweisen, gelingt es nicht, aus [möglichst chemisch reinen Lösungen von Calciumcarbonat mit geringem Calciumbicarbonatgehalt Aragonit zu erhalten, wie dies doch die Versuche von Rose und Credner sicher erwarten liessen. Es ist daher anzunehmen, dass bei den Versuchen der genannten Autoren Umstände eingewirkt haben, welche entweder den genannten Autoren entgangen sind oder sich aus deren Abhandlungen nicht ersehen lassen.

Rose hat die von ihm verwendeten Lösungen leider weder selbst bereitet, noch auf Beschaffenheit und Gehalt untersucht. Aus seinen Angaben geht auf jeden Fall mittelbar hervor, dass diese Lösungen keineswegs hochconcentrirt waren. Ferner lässt sich wohl ebenfalls mit Sicherheit behaupten, dass diese Lösungen ausser Calciumcarbonat noch übersehene Substanzen enthalten haben. Ueber die Natur der übersehenen Lösungsgenossen sind jedoch zur Zeit noch zwei Annahmen möglich: entweder waren derartige Lösungsgenossen zugegen, welche unter Umständen das Calciumcarbonat veranlassen, zum Theil die Aragonitform anzunehmen, von welchen Substanzen Strontiumcarbonat und Baryumcarbonat hier in Frage kämen, oder das in Rose's Abhandlungen nirgends erwähnte Ausgangsmaterial der Lösungen war ein dolomitischer Kalk, beziehungsweise ein derartiger Marmor, und die Lösungen enthielten Magnesiumcarbonat. Die bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisirenden, magnesiumcarbonathaltigen Calciumcarbonatlösungen zeigen völlig jene Reihenfolge der Krystallisation, welche Rose beschreibt, und können die rhombischen Prismen von  $MgCO_3 + 3H_2O$  allenfalls mit Aragonit verwechselt werden.

Bei dem Bestreben, Credner's Angaben mit obigem Ergebnisse in Einklang zu bringen, fehlt mir zur Zeit noch jeder Anhalt. Da Credner mit einer Lösung von isländischem Doppelspath arbeitete, so war diese Lösung sehr angenähert chemisch rein, wenn auch das Auftreten des basischen Pinakoides an einigen der aus solchen Lösungen krystallisirenden Rhomboëdern die Gegenwart eines Lösungsgenossen wahrscheinlich macht und Erdmann und Marchand 0,036 bis 0,049 %  $SiO_2$ ,  $MnO$ ,  $FeO$  und  $MgO$  im isländischen Doppelspath aufgefunden haben\*). Eine von mir hergestellte Lösung dieses Minerals ergab wie die übrigen Lösungen nur Kalkspath und Bacterien (s. oben S. 223). Da Credner's Beobachtungen über das Auskrystallisiren von Aragonit aus verdünnten Lösungen nur nebenher angestellt waren, und gar nicht das eigentliche Ziel seiner Versuche betrafen\*\*), so erschien mir nicht ganz unwahrscheinlich, dass er ebenfalls die oben S. 222 beschriebenen Bacterien gesehen und unter dem Einflusse von Rose's Mittheilungen für Aragonit gehalten

\*) Vergl. Gmelin - Kräut, Handbuch der anorganischen Chemie, 1886, 2, Abth. I, 356.

\*\*) Vergl. Theil I, S. 438.

hat\*). Die von Credner abgebildeten Krystalle stimmen in Bezug auf ihre langprismatische Form und ihr Auftreten mit den Bacterien vorzüglich überein. Die Endigungen der Prismen sind jedoch rechteckig statt rund, wie bei den Bacterien. Auch lassen die Grössenverhältnisse die Deutung der Credner'schen Gebilde als Bacterien unmöglich erscheinen. Während die Länge der in Frage kommenden Bacterien  $\frac{1}{3}$ , höchstens  $\frac{1}{4}$  des Durchmessers der damit zusammen vorkommenden Kalkspathrhomböeder beträgt, sind die Prismen auf Credner's Abbildung meist ebenso lang, z. Th. noch länger, als die Rhomböeder breit. Die absoluten Grössenverhältnisse finden sich leider nicht angegeben.

Vielleicht werden künftige Versuche die zuletzt erwähnten Verhältnisse besser aufklären.

#### d. Die Krystallisation von Calciumcarbonat aus (möglichst) kohlenstofffreier wässriger Lösung. Versuch 51.

Da die unter c. mitgetheilten Versuche während drei Monaten beobachtet wurden, so ist bei der geringen anfänglichen Wasserhöhe (50 mm) anzunehmen, dass die Lösungen während des letzten Theiles dieser Zeit merklich frei von freier Kohlensäure und somit auch von Calciumbicarbonat gewesen sind. Nach ca. zwei Monaten brachte Ammoniak keinerlei Trübung mehr hervor. Nachdem das Bicarbonat wegen des Entweichens der freien Kohlensäure durch Wasser vollständig zerlegt worden war, schied sich nunmehr das Calciummonocarbonat ausschliesslich in Folge des Verdunstens seines Lösungsmittels aus. Da nun sämtliche Versuche nur Kalkspath entstehen liessen, so beweisen dieselben eigentlich bereits, dass das Calciumcarbonat auch aus einer Lösung in (merklich) kohlenstofffreiem Wasser als Kalkspath auskrystallisirt. Um diese Folgerung zu prüfen, wurde jedoch noch folgender Versuch ausgeführt.

**Versuch 51.** Aus einer relativ gesättigten Lösung von Calciumcarbonat in kohlenstoffhaltigem Wasser, deren Gehalt festgestellt worden war, wurde mittelst kohlenstofffreien destillirten Wassers eine Lösung mit 0,10 g Calciumcarbonat im Liter dargestellt. Diese Lösung wurde in Ermangelung eines geeigneten Platingefässes in einem lange gebrauchten Glaskolben zum Sieden erhitzt und eine Stunde lang im heftigen Sieden erhalten. Hierauf wurde die Lösung auf 40° C. abgekühlt und von dem ausgeschiedenen Calciumcarbonat (Kalkspath und Aragonit) durch Filtration befreit. Der Gehalt dieser Lösung an festen, bei 150° C. getrockneten Bestandtheilen betrug

\*) Diese Vermuthung bezog sich selbstverständlich nur auf Credner's Fig. 2, jedoch nicht auch auf den in anderweitigen Figuren dargestellten Aragonit, welcher durch Einwirkung von Lösungsgenossen und z. Th. in concentrirteren Lösungen hervorgerufen wurde.

0,055 g im Liter. Der von dem ausgeschiedenen Kalk sorgfältig gereinigte Kolben wurde nunmehr mit der gleichen Menge destillirten Wassers beschickt, und letzteres genau wie die Lösung erhitzt. Das hierbei auf das gleiche Volumen wie die Lösung eingedampfte destillirte Wasser ergab nach dieser Behandlung einen bei 150° getrockneten Rückstand von 0,020 g im Liter. Somit enthielt die Lösung 0,035 g oder eine Kleinigkeit mehr Calciumcarbonat im Liter, eine Kleinigkeit mehr nämlich dann, wenn das destillirte Wasser, dessen Rückstand vor dem Sieden 0,008 g im Liter betrug, einen ursprünglichen Calciumcarbonatgehalt besass. Die ferneren 0,020 g im Liter, eventuell um die eben erwähnte Kleinigkeit vermindert, müssen nach Lage der Sache aus Substanzen entstanden sein, welche das Wasser dem Glaskolben entnommen hat, also hauptsächlich durch die atmosphärische Kohlensäure bei dem Eindampfen zur Trockniss gesättigtes Natron und Kieselsäure. Der Werth 0,035 g stimmt sehr gut mit den von A. W. Hofmann und Weltzien angegebenen Werthen 0,034 und 0,036 g überein \*). Ob jedoch eine derartig behandelte Calciumcarbonatlösung wirklich absolut kohlenstofffrei ist, bedarf noch besonderer Prüfung. Für die Abwesenheit von Kohlensäure spricht jedoch, worauf A. W. Hofmann \*\*) aufmerksam gemacht hat, dass eine derartige Lösung von Kalkwasser nicht getrübt wird, womit meine Erfahrung übereinstimmt. Jedenfalls ist eine derartige Lösung so kohlenstoffarm, wie dies bei den natürlichen Vorkommen nur irgend der Fall sein kann.

Die, wie bereits oben bemerkt, auf 40° C. abgekühlte und dann filtrirte Lösung wurde in einem mit stark kaustischem geschmolzenem Calciumchlorid beschickten Exsiccator in dem geheizten Zimmer zum Krystallisiren hingestellt. Die Höhe der Lösung in der Schale betrug 35 mm. Durch diese Anordnung des Versuches wurde verhindert, dass die Lösung aus der Luft Kohlensäure aufnahm, und dass sich die Oberfläche der Lösung mit Staub bedeckte. Nach einem Monat waren zwei Drittel der Lösung verdunstet. Die Krystallisation bestand ausschliesslich aus Kalkspath. Die Grösse der Krystalle war erstaunlich, und betrug bis 0,18 mm. Die Durchschnittsgrösse mag etwa 0,04 mm erreichen. Dieser auffälligen Grösse entsprechend hatten sich die Krystalle in vergleichsweise höchst geringer Anzahl und nur einzeln oder nur aus sehr wenig Individuen bestehenden Gruppen abgeschieden. Die Einzelindividuen und Gruppen, dem blossen Auge gleichmässig als ununterscheidbare Pünktchen erkennbar, waren über die genannte Oberfläche der Lösung gleichmässig vertheilt, und fanden sich etwa 25 dergleichen auf dem Quadratcentimeter Oberfläche. Die Form der Krystalle ist nur selten das reine Grundrhomboëder, welches jedoch auch

---

\*) Vergl. Gmelin-Kraut, a. a. O. S. 356.

\*\*) wie \*).

mitunter in tadelloser Beschaffenheit auftritt. Meist sind die Krystalle Grundrhomboëder mit mehr oder weniger stark modificirtem Rande; das basische Pinakoid wurde nicht beobachtet. Diese beträchtlichen Modificationen des Randes sind bei der Gegenwart von 0,020 g Lösungsgenossen auf 0,035 g Substanz nicht auffällig. Ueber den Zusammenhang zwischen Lösungsgenossen und der Modification des Randes der Rhomboëder gilt dasselbe, wie oben für c. S. 221. — Ausserdem waren noch vergleichsweise wenige Bacterien entstanden, welche jedoch bereits gekrümmte Formen und anderweitige Wachstumserscheinungen zeigten.

Nach weiteren 14 Tagen war die Lösung fast vollständig verdunstet. Die Verhältnisse auf der Oberfläche des Wassers zeigten keine bemerkenswerthe Aenderung. Auf den nunmehr ebenfalls untersuchten Wänden und dem Boden der Schale finden sich weit von einander abstehende Rhomboëder, völlig den oben beschriebenen entsprechend, nur sparsamer auftretend und etwas kleiner. Auf dem Boden hatten sich ausserdem überaus zahlreiche (in Salzsäure unlösliche) Bacterien angesiedelt, deren Formen jedoch den oben besonders beschriebenen nicht entsprachen. Aragonit war nirgends aufzufinden.

#### e. Ergebnisse.

1) Alle bisher bekannten Eigenschaften der Lösungen von Calciumcarbonat in kohlenensäurehaltigem Wasser lassen sich mit Hülfe der bereits wiederholt angenommenen Existenz von Calciumbicarbonat (wahrscheinlich  $CaC_2O_5$ , S. 215) erklären. Dieses Salz wird bei der Lösung in Wasser von demselben bis zum Eintreten des auf S. 215 beschriebenen Gleichgewichtes partiell zu Calciummonocarbonat und freier Kohlensäure zerlegt.

2) Eine Lösung von Calciumcarbonat in kohlenensäurehaltigem Wasser stellt eine gesättigte Lösung von Calciummonocarbonat dar, welche ausserdem noch wechselnde Mengen von Kohlensäure und in ihrem Maximum von letzteren Mengen abhängige Mengen von Calciumbicarbonat enthält (S. 217). Die sogenannten concentrirteren und verdünnteren Lösungen sind in Bezug auf das Monocarbonat gleichmässig gesättigt und unterscheiden sich nur durch ihren Gehalt an Bicarbonat und Kohlensäure (S. 218).

3) Da in Gegenwart entsprechender Mengen gelöster freier Kohlensäure 1 Liter Wasser ca. 3 g Calciumcarbonat als Bicarbonat zu lösen vermag, so sind die bei 1 Atmosphäre Druck der Kohlensäure bereiteten Lösungen, welche ca. 4 g Calciumcarbonat als Bicarbonat gelöst enthalten, in Bezug auf letzteres Salz noch weit vom Sättigungspunkte entfernt (S. 217).

4) Bei der Darstellung von Calciumcarbonatkrystallen durch Wechselerzersetzung eines löslichen Calciumsalzes und eines Alkalibicarbonates mittelst Diffusion entsteht bei 1 Atmosphäre Druck der Kohlensäure ebenfalls nur

eine ungesättigte Bicarbonat-, wohl aber eine ständig übersättigte Monocarbonatlösung, weshalb Calciummonocarbonat auskrystallisirt (S. 217).

5) Entsteht in einer Lösung von Calciumcarbonat in kohlenensäurehaltigem Wasser durch Zerlegung von Calciumbicarbonat in Folge von Kohlenensäureverlust, sowie durch Verdunstung des Wassers, oder in kohlenensäurefreier Lösung durch letzteren Umstand allein eine Uebersättigung der Lösung mit Calciummonocarbonat, so scheidet sich dasselbe bei der Abwesenheit anderweitiger Lösungsgenossen bei 5<sup>o</sup>—20<sup>o</sup> C. ausnahmslos als Kalkspath ab. Entgegen den früheren Beobachtungen übt daher die Gegenwart beziehungsweise die Menge von zugleich gelöstem Calciumbicarbonat (die sogenannte Concentration der Lösung) keine den Krystallflächencomplex des Calciumcarbonates bestimmende Wirkung aus (S. 224 und 226).

Tharand, mineralog. Institut der königl. Forstakademie, Juni 1893.

---

#### Inhalt.

Einleitung. S. 209.

- a. Die von Rose und Credner angestellten Versuche über den Einfluss der Concentration der Lösungen von Calciumcarbonat in kohlenensäurehaltigem Wasser auf die Krystallisation dieser Verbindung. S. 210.
  - b. Die Beschaffenheit der Lösungen von Calciumcarbonat in kohlenensäurehaltigem Wasser. Die Versuche von Schloesing und Caro. S. 212.
  - c. Die Krystallisation des Calciumcarbonates aus wässriger Lösung in Gegenwart verschiedener Mengen von Calciumbicarbonat und Kohlenensäure. Versuche 34—50. Discussion der Versuche von Rose und Credner. S. 218.
  - d. Die Krystallisation des Calciumcarbonates aus (möglichst) kohlenensäurefreier wässriger Lösung. S. 225.
  - e. Ergebnisse. S. 227.
-