

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

## Theil VII.

### Der Einfluss des Calciumsulfates, Kaliumsulfates und Natriumsulfates.

Von

Heinrich Vater in Tharandt.

(Mit 8 Textfiguren.)

---

Inhalt: a. Einleitung. S. 485. — b. Rückblick auf die Darstellung des Calciumcarbonates durch Wechselersetzung diffundirender Salze in Gegenwart von wasserlöslichen Sulfaten. S. 486. — c. Krystallisation des Calciumcarbonates unter dem Einflusse von wasserlöslichen Sulfaten aus Lösungen in kohlen säurehaltigem Wasser beim Stehen der Lösungen an der Luft. S. 487. — *α*. Der Einfluss des Calciumsulfates. Versuche 64—75. S. 489. — *β*. Der Einfluss des Kaliumsulfates. Versuche 76—88. S. 495. — *γ*. Der Einfluss des Natriumsulfates. Versuche 89—103. S. 501. — d. Die Entstehung von Kalkspath aus gypshaltigem Wasser in der Natur. S. 506. — e. Ergebnisse. S. 507.

#### a. Einleitung.

Nachdem die Theile II—VI der vorliegenden Untersuchung vielleicht scheinbar ferner Liegendes behandelt haben, knüpft der vorliegende Theil unmittelbar an den ersten Theil <sup>1)</sup> wieder an. Die in den Theilen II—VI behandelten Gegenstände sind mir jedoch sämmtlich bei der Bearbeitung der unmittelbaren Fortsetzung des ersten Theiles entgegengetreten, sodass vor der Erledigung dieser Gegenstände die Untersuchung nicht weiter geführt werden konnte. Abgesehen davon, dass ich bei der Ausarbeitung des Theiles I noch nicht auf Schwellen- und Höhenwerthe <sup>2)</sup> geachtet habe, ist darin die Untersuchung des Einflusses der Chloride und Nitrate von Calcium, Kalium und Natrium, sowie der Carbonate der beiden letzteren Metalle zu einem vorläufigen Abschlusse gekommen. Bei dem daselbst

---

1) Theil I, diese Zeitschr. 1893, 21, 433.

2) Vergleiche diese Abhandlung, Theil VI, diese Zeitschr. 1898, 30, 295.

ebenfalls in die Untersuchung mit einbezogenen Einflüsse der Sulfate und des Baryums konnte jedoch ein abschliessendes Ergebniss noch nicht erzielt werden. Im vorliegenden Theile wird die Untersuchung des Einflusses der Sulfate wieder aufgenommen. Von den hierin mitgetheilten Versuchen habe ich 64—72 zum ersten Male 1892, und zwar in dreierlei Weise ausgeführt. Dem Jahre 1894 gehört die Wiederholung der eben erwähnten Versuche, sowie die Ausführung der Versuche 73—101 an. Im Jahre 1898 habe ich noch die Versuche 102 und 103 hinzugefügt.

In meinen bisherigen Abhandlungen habe ich die Concentration der Lösungen durch die in einem Liter Lösung enthaltenen Gramm-Aequivalentgewichte der gelösten Substanz angegeben. Ich folgte hierin lediglich dem früher in der Theorie der Salzlösungen Ueblichen. Da jedoch auch auf diesem Gebiete mit Recht die Angabe von Gramm-Molekulargewichten gebräuchlich wird, so habe ich mich diesem Gebrauche ebenfalls angeschlossen. Im Folgenden wird »Gramm-Molekulargewicht« mit »Gr.M.« bezeichnet.

### **b. Rückblick auf die Darstellung des Calciumcarbonates durch Wechselersetzung diffundirender Salze in Gegenwart von wasserlöslichen Sulfaten.**

Nach den Untersuchungen von Credner<sup>1)</sup> entsteht aus calciumsulfathaltigen Lösungen von Calciumbicarbonat beim Stehen an der Luft neben Kalkspath auch Aragonit. Deshalb nahm ich seiner Zeit an, dass bei der Krystallausscheidung in Folge von Wechselersetzung diffundirender Salze in Gegenwart von Calciumsulfat sich ebenfalls zum Theil Aragonit bilden würde. Zunächst gedachte ich eine concentrirte Gypslösung anzuwenden. Hierbei würde jedoch die Theil I, S. 445 im letzten Abschnitte geschilderte Art der Einführung des Lösungsgenossen erfordern, eine Lösung herzustellen, welche neben grösseren Mengen von Alkalibicarbonat noch ebensoviel Calciumsulfat enthält, wie eine gesättigte Lösung von Gyps in reinem Wasser. Eine solche Lösung ist aber unmöglich, da aus ihr der grösste Theil des Calciums als Carbonat ausfallen würde. Deshalb konnte nur eine Lösung von 0,4 g = 0,00058 Gr.M. Gyps angewendet werden. Der hiermit angestellte Versuch ist im Theil I auf S. 460 als Versuch 12 beschrieben worden. Es entstand ausschliesslich Kalkspath in den dort angegebenen Formen (steile — *mR*, meist in Combination mit *R*).

Um auf anderem Wege die Einwirkung einer beträchtlichen Menge Gyps herbeizuführen, wurde noch der ebenfalls bereits beschriebene Versuch 13 (Theil I, S. 464) angestellt, bei welchem eine 2 g = 0,012 Gr.M.

<sup>1)</sup> Hermann Credner, Ueber gewisse Ursachen der Krystallverschiedenheiten des kohlensauren Kalkes. Journ. f. pr. Chem. 1870, **110**, 292 (Versuche 24—27). Kurze Inhaltsausgabe in dieser Abh., Theil I, a. a. O. S. 438.

Gyps äquivalente Menge Natriumsulfat als Lösungsgenosse eingeführt wurde. Dass sich hierbei das Natriumsulfat mit dem im Ueberschusse entstehenden Calciumbicarbonat unter Bildung von Natriumbicarbonat und Calciumsulfat theilweise umsetzt, war nicht nur selbstverständliche Voraussetzung, sondern auch von Sterry Hunt<sup>1)</sup> und Bischoff<sup>1)</sup> thatsächlich nachgewiesen. Die quantitativen Verhältnisse dieser Umsetzung in Abwesenheit anderer Salze haben in neuerer Zeit Hilgard<sup>1)</sup> und Tanatar<sup>1)</sup> untersucht. Bei Versuch 43 kommt jedoch noch das als Reagens mit anwesende Calciumchlorid in Betracht, so dass ein Gleichgewicht vorliegt, welches zur Zeit wohl noch nicht, oder wenigstens nicht ohne weiteres in seinen quantitativen Verhältnissen exact festgestellt werden kann. Trotz der Gegenwart einer zweifellos beträchtlichen Anzahl von Calciumsulfatmolekülen und  $SO_4$ -Ionen ergab jedoch auch der Versuch 43 ausschliesslich Kalkspath in den a. a. O. näher beschriebenen Formen ( $-mR.R$ , wobei die  $-mR$  steil).

Es lag nun nahe, zu vermuthen, dass diese Verschiedenheit des Ergebnisses der Versuche 42 und 43 von den Ermittlungen Credner's durch die Verschiedenheit der Darstellungsweise verursacht werde, dass also bei der Bildung des Calciumcarbonates durch Diffusion auch in Gegenwart von Gyps ausschliesslich Kalkspath entstehe, während bei der Krystallisation aus kohlenensäurehaltigem Wasser durch Stehenlassen dieser Lösung an der Luft der genannte Lösungsgenosse neben der Bildung von Kalkspath auch jene von Aragonit bedinge<sup>2)</sup>. Ueber jene Versuche, welche von diesem Gesichtspunkte aus unternommen worden sind, berichtet der Abschnitt c. unter  $\alpha$ .

### c. Krystallisation des Calciumcarbonates unter dem Einflusse von wasserlöslichen Sulfaten aus Lösungen in kohlenensäurehaltigem Wasser beim Stehen der Lösungen an der Luft.

Die in diesem Abschnitte c. beschriebenen Versuche wurden in der Theil I, S. 476 näher erörterten Weise angestellt. Die einzige Aenderung bestand darin, das von 1894 ab hierbei kleinere, nur 200 ccm fassende Krystallisirschalen angewendet wurden. Die Temperatur schwankte während des Krystallisirens zwischen  $40^0$  und  $25^0$  C. Die engeren Temperaturgrenzen der einzelnen Versuchsreihen werden besonders angegeben werden.

Zu den Versuchen im Jahre 1892 wurde jenes Calciumcarbonatpräparat verwendet, dessen zusatzfreie Lösung die als Versuch 2<sup>3)</sup> beschriebene

1) Vergl. hierüber meinen »Beitrag zur Kenntniss der Umsetzungen zwischen Calciumbicarbonat und Alkalisulfat und über die Bildung der Alkalicarbonate in der Natur«. Diese Zeitschr. 1898, **30**, 373.

2) Dies wurde bereits Theil I, S. 483 erwähnt.

3) Vergl. Theil I, S. 444 und Theil II, diese Zeitschr. 1894, **22**, 222 Anm.

Krystallisation ergeben hat. Bei den 1894 angestellten Versuchen wurde ein Calciumcarbonatpräparat benutzt, welches in reinem, mit Kohlensäure gesättigtem Wasser gelöst, beim Verdunsten an der Oberfläche desselben Ausscheidungen ergab, die aus vollständig scharfen und von irgend welchen anderen Flächen durchgehends freien Grundrhomboëdern, sowie aus Scheiben<sup>1)</sup> bestanden, deren wechselnde Menge nie 0,5% der Individuenzahl erreichte. Das im Jahre 1898 angewandte Präparat hatte dieselben Eigenschaften. Verglichen mit dem bei Versuch 2 benutzten Präparate hatten diese letzteren den Vorzug, die Grundrhomboëder durchgehends völlig rein entstehen zu lassen, aber den Nachtheil der Anwesenheit einer merklichen Anzahl von Scheiben. Da ich nun u. a. gerade das erste Auftreten von Flächen anderer Formen neben dem Grundrhomboëder an den Krystallen bei allmählicher Zunahme der Menge der Lösungsgenossen untersuchen wollte, erschien mir die vollkommene Entwicklung der Grundrhomboëder als ein so grosser Vorzug, dass ich diese Präparate trotz des Auftretens von merklichen Mengen von Scheiben anwandte. Im Uebrigen hatten die Scheiben die im Theile V beschriebenen Eigenschaften; ihr Auftreten und Verschwinden wird im Folgenden nicht weiter erwähnt.

Die Krystallisationen auf den Böden und an den Seitenwänden der Krystallisirschalen traten nicht regelmässig auf. Bald entstanden sie früher, bald später, mitunter blieben sie aus. Ihren allgemeinen Eigenschaften nach entsprachen sie völlig dem bereits früher Ermittelten<sup>2)</sup>. Insbesondere entstanden an den Glasflächen sogar aus der zusatzfreien Lösung des Präparates von 1894 keine Krystallisationen von ausschliesslich reinen Grundrhomboëdern. Wie bereits ebenfalls früher angegeben, dürfte die sich aus dem Glase lösende Kieselsäure die allgemeine Ursache dieser Erscheinung sein<sup>3)</sup>. Weil somit die an den Glasflächen aufsitzenden Krystallisationen überhaupt nicht regelmässig auftraten, zur Feststellung der Schwellenwerthe unbrauchbar waren und ihrem allgemeinen Wesen nach den Beobachtungen der Krystallisation an der Oberfläche der Lösung nichts Neues hinzufügten, so wird in dem Folgenden über die auf den Glasflächen aufsitzenden Krystallisationen nicht berichtet werden.

Neben den Krystallisationen entstanden in den Lösungen mit geringem Gehalte an Salzen mitunter mehr oder minder üppige Vegetationen von Bacterien, Hyphenbildungen, auch mikroskopischen Algen u. a., was nicht einzeln aufgeführt werden wird.

1) Vergl. diese Abhandl., Theil V: »Die scheibenförmigen Krystalliten des Calciumcarbonates«, diese Zeitschr. 1896, 27, 477.

2) Vergl. Theil I, S. 477 und Theil II, S. 221.

3) Vergl. Theil II, S. 222.

**α. Der Einfluss des Calciumsulfates.**

## Versuche 64—75.

Zur Ausführung der Versuche 64—73 wurden aus von mir selbst hergestelltem, chemisch reinem gefälligem Gypse und aus dem oben erwähnten Calciumcarbonat theils einfache, theils gemeinsame Lösungen in kohlenensäuregesättigtem Wasser bereitet. Zu letzterem Zwecke wurde stets die gesättigte und auf ihren Gehalt untersuchte Gypslösung noch mit Calciumcarbonat und Kohlensäure behandelt. Hierbei war zu erwarten, dass das in Lösung gehende Calciumbicarbonat, da es ja mit dem Calciumsulfat das Ion  $Ca$  gemeinsam hat, einen Theil des Calciumsulfates zum Auskrystallisiren bringt und selbst in geringerer Menge, als in reinem Wasser in Lösung geht. Beides trat jedoch nicht ein. Die gesammte Menge des Calciumsulfates, welche zu 0,0450—0,0453, im Mittel zu 0,0452 Gr.M. im Liter gefunden wurde, blieb in Lösung und das Calciumbicarbonat löste sich in der Gypslösung wie in reinem Wasser. Diese Erscheinung ist bei dem Calciumsulfat wohl auf die Leichtigkeit zurückzuführen, mit welcher dasselbe übersättigte Lösungen bildet. Bei dem Calciumbicarbonat ist dies Verhalten wohl dadurch zu erklären, dass bei einem Drucke des Kohlenensäuregases von 1 Atm., also dem Zustande bei der Bereitung der Lösung, die sogenannte gesättigte Calciumbicarbonatlösung gar nicht mit diesem Salze gesättigt ist, d. h. gar nicht mit einer festen Phase  $CaC_2O_5$  <sup>1)</sup> im Gleichgewichte steht, sondern dass der scheinbare Sättigungspunkt einen Gleichgewichtszustand darstellt, welcher von der im Wasser gelösten freien Kohlensäure abhängt und bei 1 Atm. Druck der Kohlensäure vom wahren Sättigungspunkte noch weit entfernt ist <sup>2)</sup>. Die Erscheinung, dass die Bicarbonate der alkalischen Erden u. s. w. sich unter einander in ihrer Löslichkeit beeinflussen, widerspricht dieser Erklärung nicht. Die Gesammtmenge der als Bicarbonate gelösten Metalle der alkalischen Erden u. s. w. wird, wenn auch als complicirte Function, durch die Menge der gelösten freien Kohlensäure bestimmt. Der Antheil der einzelnen Metalle an der Lösung richtet sich nach ihren Affinitäten zu  $C_2O_5$  und den besonderen Verhältnissen, welche in den Lösungen ihrer Bicarbonate zwischen diesen und der freien Kohlensäure herrschen.

Versuche 64—72. Aus Calciumbicarbonat- und Gypslösungen von den eben erwähnten Eigenschaften und kohlenensäuregesättigtem Wasser wurden die Lösungen zu den Versuchen 64—72 hergestellt. Sie enthielten ausnahmslos 1 g  $CaCO_3$  im Liter als Anfangsgehalt, sowie die in der folgenden Uebersicht angegebenen Mengen Calciumsulfat, die letzteren jedoch

1) Wegen dieser Formel vergl. Theil II, S. 215.

2) Vergl. Theil II, S. 215 und S. 217.

wie Theil I, S. 476 begründet, als mittlere Gehalte. Der Anfangsgehalt an Sulfat betrug demnach 0,9 des angegebenen Gehaltes, und die Ausscheidungen von Calciumcarbonat wurden beobachtet, als die Lösungen auf 0,8 ihres ursprünglichen Volumens durch Verdunstung zurückgegangen waren. Eine Ausnahme hiervon bildet nur der Versuch 72, welcher mit einer in Bezug auf Gyps gesättigten Lösung angestellt wurde. Da hierbei zwischen den Calciumcarbonatkrystallen auch Gypskrystalle erschienen, so ging dieser Versuch bei einem constanten, dem Sättigungsgehalte entsprechenden Gehalte an Sulfat vor sich. Als ich diese Versuche 1892 das erste Mal ausführte, achtete ich nicht darauf, dass ich bei der Herstellung der Versuchslösungen aus den ursprünglichen Lösungen die Mischung der letzteren durch Schütteln herbeigeführt hatte. Um den eventuellen Einfluss des Schüttelns, d. h. eines im Anfange rasch verlaufenden Kohlensäureverlustes, kennen zu lernen, wiederholte ich diese Versuche damals zwei Mal, indem ich die fertig hergestellten Lösungen das eine Mal vor dem Einschütten in die Krystallisirschalen durch einstündiges Durchleiten von Kohlensäure wieder vollständig mit derselben sättigte, das andere Mal jedoch vorher in einem Kolben einhundert Mal ausschwenkte. Abgesehen davon, dass bei dem ersteren Verfahren die Calciumcarbonatausscheidungen erst nach ein paar Tagen, bei den letzteren jedoch bereits am anderen Morgen in ziemlicher Grösse vorhanden waren, stellte sich kein weiterer Unterschied heraus. Die Temperatur betrug damals  $20^{\circ}$ — $25^{\circ}$  C. 1894 wiederholte ich diese Versuche mit neu angefertigtem Gypspräparat und wie oben S. 488 erwähnt, mit neuem Calciumcarbonatpräparat. Die Versuche wurden in einem anderen Raume bei  $10^{\circ}$ — $15^{\circ}$  C. angestellt. Abgesehen von der vollkommenen Reinheit des Grundrhomboëders bei den Versuchen 64—66 stimmten die Ergebnisse dieser Versuche völlig mit denjenigen der früheren Versuche überein.

(Siehe die Tabelle auf nebenstehender Seite.)

Fig. 1.

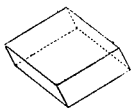
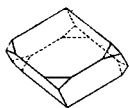
Fig. 2<sup>1)</sup>.

Fig. 3.

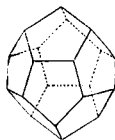


Fig. 4.



Die Dimensionen der [meisten Krystalle schwankten zwischen dem angegebenen Maximum und dessen Hälfte, doch fanden sich stets auch

1) Da die steilen negativen Rhomboëder theils wegen ihrer Ausbildung, theils wegen ihrer Kleinheit nicht näher bestimmt werden konnten, so sind sie in den Figg. 2—7 nach Augenmaass gezeichnet worden.

Uebersicht über die Versuche 64—72.

Nummer des Versuches	Mittlerer Gehalt an $\text{CaSO}_4$ (Gr. M.)	Krystallisation an der Oberfläche der Lösungen		
		Die Formen der Krystalle. Die Formen ohne Angabe über die Häufigkeit des Auftretens sind ausschliesslich oder in vorherrschender Menge vorhanden	Länge der grössten Krystalle mm	Breite
64	0,00005	$R$ (Fig. 1)	0,40	
65	0,000425	$R$	0,40	
66	0,00025	$R$	0,40	
67	0,0005	$R$ { $R$ , $-mR$ , $-mR$ tritt stark zurück (Fig. 2), selten $R$ in zurücktretender Menge	0,40	
68	0,00425	{ $R$ , $-mR$ , $R$ herrscht meist vor, selten mit $-mR$ im Gleichgewicht $-mR$ , $R$ , $-mR$ herrscht schwach vor, sehr selten	0,40	
69	0,0025	{ $R$ sehr selten $R$ , $-mR$ im Gleichgewicht (Fig. 3) $-mR$ , $R$ , $-mR$ herrscht schwach vor, in zurücktretender Menge	0,40	
70	0,005	$-mR$ , $R$	0,42	0,08
71	0,040	$-mR$ , $R$	0,45	0,07
72	0 0452 <sup>1)</sup>	$-mR$ , $R$ (Fig. 4)	0,40	0,05

noch kleinere Krystalle, deren Ausmaass bis zu ein Viertel des Maximums sank. Dass sich die aus gesättigter Gypslösung ausgeschiedenen Krystalle (Versuch 72) durch Kleinheit auszeichnen, entspricht der allgemeinen Regel, dass gleichzeitige Ausscheidungen sich in der Grössenentwicklung der Individuen hemmen. Der Habitus der Krystalle schwankte bei den Versuchen 68 und 69 beträchtlich, bei den Versuchen 67, 70, 71 und 72 merklich, indem die  $-mR$  in wechselnder Flächenausdehnung und, soweit erkennbar, auch in wechselnder Steilheit auftraten. Eine Zunahme der Steilheit im Allgemeinen mit wachsendem Gehalte der Lösung an Calciumsulfat war jedoch unverkennbar. Je mehr  $-mR$  vorherrschte, desto häufiger nahmen die Krystalle eine mehr oder minder faserige Beschaffenheit an. Die Beschaffenheit wird, ebenso wie an den betreffenden im Theile I beschriebenen Krystallen, durch einen Aufbau der scheinbaren Individuen aus zahlreichen kleineren  $-mR$ -Individuen bedingt<sup>2)</sup>. Wegen dieser Beschaffenheit und ihrer Kleinheit war leider eine genaue Winkelmessung an den negativen Rhomboëdern nicht möglich. Ungefähre Winkelmessungen liessen

1) Der gefundene Gehalt der in Bezug auf Gyps gesättigten Lösung.

2) Vergl. z. B. Theil I, Fig. 2 und Fig. 9, sowie den in der Tafelerklärung nachgewiesenen Text.

erkennen, dass  $-mR$  an den Krystallen aus gesättigter Gypslösung etwa  $-9R$  nahe kommen mag <sup>1)</sup>).

Die Besichtigung der Krystallformen hatte daher ergeben, dass unter dem Einflusse von wechselnden Mengen Calciumsulfat das Calciumcarbonat als Kalkspath von wechselnden Formen auskrystallisirt. Um auch noch ein anderes Kennzeichen heranzuziehen, wurde noch das specifische Gewicht einer Probe bestimmt. Ein halbes Liter der an Calciumbicarbonat und Gyps gleichzeitig gesättigten Lösung war 1894 übrig geblieben und in einer Glasstöpselflasche stehen gelassen worden, wobei vor dem Verschliessen die Luft über der Lösung durch Kohlensäure verdrängt worden war. So halten sich Calciumbicarbonatlösungen von einem Tage zum anderen. Allein nach einem Jahre war doch soviel Kohlensäure entwichen, dass an der Oberfläche der Lösung eine Ausscheidung von Calciumcarbonat stattgefunden hatte. Dieselbe stimmte in der Krystallisation mit jener von Versuch 72 vollkommen überein, zeichnete sich jedoch durch die Abwesenheit von Staub vortheilhaft aus und wurde daher benutzt, um das specifische Gewicht mittelst Sonderung in Thoulet'scher Lösung zu bestimmen <sup>2)</sup>. Das leichteste Körnchen stieg bei einem specifischen Gewichte der Lösung  $s = 2,662$  in die Höhe. Es lagerten sich an der Oberfläche und am Boden der Lösung etwa gleich viele Körnchen bei  $s = 2,700$ . Bei  $s = 2,710$  lagerte sich etwa ein Drittel der Körnchen an den Boden, während etwa zwei Drittel an der Oberfläche schwammen. Bei  $s = 2,715$  begaben sich sämtliche Körnchen an die Oberfläche der Thoulet'schen Lösung. Es beweist also das specifische Gewicht ebenfalls die Zugehörigkeit der gesammten Krystallisationen zum Kalkspath.

Die Versuche 64—72 lassen somit Folgendes erkennen: 0,00025 Gr.M. und weniger Calciumsulfat im Liter beeinflussen die Krystallisation des Calciumcarbonates nicht und scheidet sich letzteres aus solchen Lösungen wie aus zusatzfreien Lösungen als Grundrhomboëder aus (Fig. 1). Zwischen den Gehalten von 0,00025 und 0,0005 Gr.M. Calciumsulfat wird der Schwellenwerth erreicht. Die nunmehr eintretende Einwirkung besteht darin, dass unter Beibehaltung der Kalkspathmodification sich dem Grundrhomboëder ein mit steigender Menge des Calciumsulfates allmählich an Steilheit und Flächenausdehnung zunehmendes negatives Rhomboëder hinzugesellt. Anfangs ist die Ausdehnung des steilen negativen Rhomboëders sehr gering (Fig. 2). Das Gleichgewicht zwischen beiden Formen (Fig. 3) tritt bei ca. 0,0025 Gr.M. ein. Bei 0,005 Gr.M. und mehr

1) Ueber die Messung und Berechnung vgl. Theil I, S. 454. (Es ist jedoch daselbst an Stelle von »Fig. 3« zu lesen »Fig. 2.«.)

2) Ueber die besondere Ausführung dieser Methode vergleiche diese Abhandlung, Theil IV, diese Zeitschr. 1895, 24, 378 auf S. 393.



überwiegt — *mR*, jedoch ohne in der gesättigten Gypslösung (0,0452 Gr.M.) das Grundrhomboëder völlig zu verdrängen (Fig. 4). Da bei dem Kaliumsulfat und dem Natriumsulfat, welche, wie unten gezeigt werden wird, sich in verdünnter Lösung dem Calciumsulfat merklich gleich verhalten, in der Nähe der Concentration von 0,0452 Gr.M. kein Höhenwerth vorliegt, so ist das Gleiche auch für das Calciumsulfat höchst wahrscheinlich oder sicher.

Mit dem Befunde der Versuche 64—72 sind jedoch die bereits oben erwähnten Angaben Credner's unvereinbar, nach denen unter dem Einflusse von Calciumsulfat das Calciumcarbonat theilweise als Aragonit auskrystallisiren soll.

Dass eine sogenannte verdünnte Lösung von Calciumcarbonat in kohlen säurehaltigem Wasser ebenfalls Kalkspath und nicht, wie früher behauptet wurde, Aragonit liefert, ist in den Theilen II und IV gezeigt worden. Nur der Vollständigkeit halber habe ich nicht ununtersucht gelassen, ob vielleicht ein hoher Calciumsulfatgehalt in einer sogenannten verdünnten Lösung anders auf die Krystallisation des Calciumcarbonates einwirke, als in einer solchen mit relativ hohem Gehalte an Calciumbicarbonat, und dann im ersteren Falle Aragonit entstehe. Gegen diese Vermuthung lässt sich zwar sogleich einwenden, dass dann ja jede Calciumbicarbonatlösung, die in Bezug auf Gyps gesättigt ist, schliesslich beim Erreichen der betreffenden Verdünnung in Folge der Ausscheidung von Calciumcarbonat zuletzt Aragonit auskrystallisiren lassen müsse. Dem lässt sich jedoch entgegenhalten, dass durch die Gegenwart der sich gleich anfangs bildenden zahlreichen Kalkspathindividuen in der ständig an Calciumcarbonat ärmer werdenden Lösung die Bildung weiterer Individuen überhaupt und somit auch von Aragonit unmöglich gemacht wird, während bei Abwesenheit von Kalkspath sich bei einer unter den erwähnten Umständen erst beginnenden Ausscheidung Aragonit bilden könne. Deshalb wurde folgender Versuch angestellt.

Versuch 73. Aus den oben S. 489 erwähnten, 1894 bereiteten Lösungen wurde eine solche hergestellt, welche nur 0,1 g  $\text{CaCO}_3$  im Liter enthielt, jedoch in Bezug auf Gyps gesättigt war, und auskrystallisiren gelassen. Die erst nach Wochen entstandene Krystallisation stimmte in allen wesentlichen Eigenschaften mit jener von Versuch 72 überein, bestand also wiederum ausschliesslich aus Kalkspath.

Nummehr erwog ich die Möglichkeit, ob vielleicht Credner statt chemisch reinen Calciumsulfates in der Form des Gypses natürlichen Gyps angewendet habe und dessen Lösung vielleicht Beimengungen enthält, welche die Entstehung von Aragonit bedingen.

Als Beimengungen mit solcher Wirkung kommen nach unserer gegenwärtigen Kenntniss nur die Verbindungen des Baryums, des Strontiums

und des Bleies in Betracht. Baryum und Strontium sind möglicherweise im Gypse vorhanden, vom Blei ist dies kaum zu erwarten. Da Blei und Baryum nahezu vollkommen unlösliche Sulfate bilden, so vermögen deren Verbindungen nicht in merklicher Menge in Gypslösungen aufzutreten. Vom Strontium ist wegen der Schwerlöslichkeit seines Sulfates und der Löslichkeitsverminderung, die letzteres durch die Gegenwart von Calciumsulfat voraussichtlich erfährt, anzunehmen, dass es in Gypslösung die zu einer Einwirkung auf die Krystallisation erforderliche Menge nicht zu erreichen vermag. Dennoch wurde der Vollständigkeit halber mit zwei Gypsproben <sup>1)</sup> je ein Versuch ausgeführt.

Versuch 74. Unter Anwendung von feinstpulverisirtem Gyps vom Montmartre wurde eine Lösung hergestellt, welche jener von Versuch 72 entsprach. Die Lösung enthielt jedoch ausser  $CaSO_4$  und  $CaCO_3$  und  $CO_2$  noch eine deutliche Spur von Chlorionen, welche dem Gypse entstammten. Die bei  $40^\circ$ — $45^\circ$  C. entstandene Krystallisation war mit jener von Versuch 72 völlig identisch.

Versuch 75. Ebenso wie bei Versuch 74 wurde unter Anwendung von Gyps von Reinhardsbrunn verfahren. Die Lösung enthielt gleichfalls eine, wenn auch nur schwache Spur von Chlorionen, welche ebenfalls dem Gyps entnommen waren. Die bei  $40^\circ$ — $45^\circ$  C. entstandene Krystallisation stimmte mit jener von Versuch 72 vollkommen überein.

Da bei den Versuchen 64—75 ausschliesslich Kalkspath entstanden ist, so geht daraus hervor, dass die Angabe von Credner, nach welcher sich das Calciumcarbonat unter dem Einflusse von Calciumsulfat theilweise als Aragonit ausscheidet, auf Irrthum beruht. Hiermit wird auch die auf Grund dieser Angabe auf S. 487 aufgestellte Vermuthung hinfällig, dass der Einfluss des Calciumsulfates verschieden sei, je nachdem sich das Calciumcarbonat in Folge von Diffusion oder von Verdunstung ausscheide. Dieser Einfluss ist vielmehr hiervon unabhängig <sup>2)</sup>.

Dieses Ergebniss macht es nothwendig, ebenfalls jene Angaben Becquerel's nachzuprüfen, nach denen bei der Einwirkung von Alkalicarbonaten auf Gyps unter Umständen Aragonit entsteht. Diese Einwirkung habe ich daher näher untersucht und werde hierüber im Theile VIII dieser Abhandlung berichten.

Bei der Einwirkung der Alkalicarbonate auf Gyps entstehen jedoch neben dem Calciumcarbonat noch die entsprechenden Alkalisulfate. Es

1) Von diesen beiden Proben stammte die eine aus einer marinen Bildung (Montmartre), die andere aus einer Hohlraumfüllung (Reinhardsbrunn). Sie werden im Theile VIII näher beschrieben werden.

2) Das Gleiche ist in den Theilen II und IV für den Mangel eines Einflusses des Gehaltes der Lösung an Calciumbicarbonat nachgewiesen worden.

ist daher nur dann möglich, die Einwirkung der Alkalicarbonate auf Gyps im voraus zu überblicken, wenn auch der Einfluss der Alkalisulfate auf die Krystallisation des Calciumcarbonates bekannt ist. Aus diesem Grunde wurden die hier unter  $\beta$ . und  $\gamma$ . beschriebenen Versuche ausgeführt.

### $\beta$ . Der Einfluss des Kaliumsulfates.

#### Versuche 76—88.

Bereitung der Lösungen. In soviel Calciumbicarbonatlösung mit einem Gehalte von 4,12 g  $CaCO_3$  im Liter, als 4 g  $CaCO_3$  entsprach, wurden 0,9 der in der folgenden Uebersicht (S. 497) angegebenen Gramm-Molekulargewichte Kaliumsulfat im feinstpulverisirten Zustande bei ständiger Durchleitung von Kohlensäure gelöst, und dann wurde diese Lösung mittelst kohlenäuresättigtem Wasser auf 4 Liter gebracht. Die Lösungen 76—84 wurden aus einer Lösung mit der Concentration des Versuches 85 durch Verdünnung mit  $CaC_2O_5$ -Lösung hergestellt, welche 4 g  $CaCO_3$  im Liter enthielt. Wegen der Löslichkeitsverhältnisse des Kaliumsulfates lassen sich wesentlich grössere Mengen als 0,5 Gr.M. im Liter bei gewöhnlicher Temperatur nicht anwenden. Der Lösungsvorgang ging ausnahmslos rasch von statten. In Bezug auf die hierbei eintretenden chemischen Umsetzungen vergleiche meinen bereits auf S. 487 erwähnten »Beitrag«. Die Lösungen der Versuche 76—86 blieben bei ihrer Herstellung klar. Sie wurden in geräumigen Kolben je 400 Mal geschwenkt und dann in die Krystallisirschalen gegossen. Am anderen Morgen hatten sich bereits Krystallisationen von Calciumcarbonat gebildet. Nur die Lösungen zu den Versuchen 87 und 88 ergaben, wie aus dem a. a. O. S. 378 ff. Berichteten hervorgeht, Niederschläge von  $K_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$ . Dieser Niederschlag war bei der Lösung zu Versuch 87 so unbedeutend, dass er quantitativ nicht in's Gewicht fiel. Filtrirt und geschüttelt zur Krystallisation gestellt, lieferte die letztere Lösung kein Doppelsalz mehr, vielmehr stellte sich am zweiten Tage eine Ausscheidung von Calciumcarbonat ein. Bei Versuch 88 entstand bei der Bereitung der Lösung eine relativ beträchtliche Menge Doppelsalz. Die hiervon abfiltrirte Lösung lieferte beim Verdunsten zunächst noch eine zweite Ausscheidung von  $K_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$ . Von diesem wiederum entstandenen Doppelsalz wurde die Lösung durch abermaliges Filtriren getrennt. Hierauf begann eine Woche nach der zweiten Filtration auch aus dieser Lösung Calciumcarbonat auszukrystallisiren. Bei Beginn der letzteren Ausscheidung war der Calciumgehalt etwa 0,6 g  $CaCO_3$  im Liter äquivalent.

Die Temperatur betrug während der vorliegenden Versuche 15°—20°C.

(Siehe die Uebersicht auf S. 497.)

Die Grösse der Krystalle zeigt sich, wie regelmässig, durch die Gegenwart grösserer Mengen von Lösungsgenossen ungünstig beeinflusst. Ihre

mittlere Grösse beträgt bei den Versuchen 76—85, bei denen sie nur farblos auftreten, zwischen ein halb und zwei drittel des in der Uebersicht angegebenen Maximums. Die Versuche 86 und 87 lieferten neben farblosen

Fig. 1.

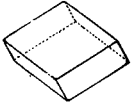


Fig. 2.

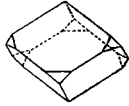


Fig. 3.

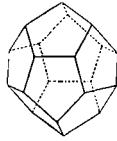


Fig. 4.

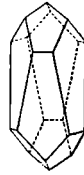


Fig. 5.



Fig. 6.



Krystallen noch bräunlich gefärbte, worüber ich bereits ausführlich berichtet habe <sup>1)</sup>. Die Färbung der bräunlichen Krystalle rührte von einem Farbstoffe her, welcher in minimalen Mengen dem Kaliumsulfat molekular beigemischt und mit ihm in Lösung gegangen war und sich dann in einem Theile der Calciumcarbonatkrystalle angereichert hatte. Die in der Uebersicht auf Seite 497 angegebenen Dimensionen sind die der farblosen Krystalle. Die gefärbten waren doppelt so gross. Die farblosen und die gefärbten Krystalle zeigten je unter sich nur geringe Grössenschwankungen. Die Krystalle von Versuch 88 liessen keine Färbung erkennen <sup>2)</sup> und zeichneten sich durch Gleichmässigkeit ihrer Dimensionen aus.

**Ausbildung.** Das Grundrhomboëder und das basische Pinakoid besaßen vollkommen ebene Flächen. Die steilen negativen Rhomboëder hatten Neigung zu jenem Aufbau aus Subindividuen, der bereits oben bei der Besprechung des Einflusses des Calciumsulfates zu erwähnen war (S. 494). Bei den Versuchen 86 und 87 waren nur die gefärbten Krystalle aus Subindividuen aufgebaut, die farblosen nicht. Auch die winzigen Krystalle von Versuch 88 zeigten ungestörten Aufbau. Theils wegen des Aufbaues aus Subindividuen, theils wegen der Kleinheit der Krystalle konnten

<sup>1)</sup> Diese Abhandlung, Theil III: Die Beeinflussung der Homogenität und der Wachstumsgeschwindigkeit der Kalkspathkrystalle durch dilut färbende Substanzen. Diese Zeitschr. 1895, 24, 366. — Die daselbst auf S. 374 ff. angegebenen Zahlenwerthe beziehen sich auf Vorversuche zur vorliegenden Abhandlung, bei denen die nominellen Kaliumsulfatgehalte (dort in Grammäquivalentgewichten angegeben) in der Calciumbicarbonatlösung gelöst worden waren. Der höchst geringe Niederschlag von  $K_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$  bei Anwendung von 0,25 Gr.M.  $K_2SO_4$  war vor der Aufstellung zur Verdunstung ebenfalls durch Filtriren abgetrennt und quantitativ nicht berücksichtigt worden.

<sup>2)</sup> Dies könnte durch die Kleinheit der Krystalle bedingt sein. Allein dies ist wegen der Art der Färbung doch kaum anzunehmen. Wegen der guten Ausbildung dieser kleinen Krystalle ist vielmehr höchst wahrscheinlich, dass dieselben keinen oder doch nur unmerklich wenig Farbstoff in sich aufgenommen haben, was der Fall sein würde, wenn eine Lösung von ca. 0,5 Gr.M. Kaliumsulfat auf den Farbstoff jenes Präparates eine grössere Anziehung ausübt, wie sich ausscheidendes Calciumcarbonat.

Uebersicht über die Versuche 76—88.

Num- mer des Ver- suches	Mittlerer Gehalt an $K_2SO_4$ Gr. M.	Krystallisation an der Oberfläche der Lösung				
		am Tage des Auftretens der Krystallisation		nach Verdunstung der Lösung auf 0,8 ihres ursprünglichen Volumens		
		Die Formen der Krystalle. Die Formen ohne Angabe über die Häufigkeit des Auftretens sind ausschliesslich oder in vorherrschender Menge vorhanden	Durchmesser bez. Länge der grössten Krystalle. mm	Die Formen der Krystalle. Die Formen ohne Angabe über die Häufigkeit des Auftretens sind ausschliesslich oder in vorherrschender Menge vorhanden	Länge Breite der grössten Krystalle. mm	
76	0,00005	R (Fig. 1)	0,06	R (Fig. 1)	0,12	
77	0,000125	R	0,06	R	0,12	
78	0,00025	R	0,05	R	0,12	
79	0,0005	R	0,05	/R	0,12	
80	0,00125	R	0,04	R.—mR, —mR tritt stark zurück (Fig. 2), selten	0,12	
				/R wenig häufig		
81	0,0025	R	0,04	R.—mR, R herrscht vor	0,10	
				R.—mR im Gleichgewicht (Fig. 3)		
82	0,005	R	0,03	—mR.R, —mR herrscht schwach vor	0,10	0,07
83	0,0125	{ R R.—mR, —mR tritt stark zurück (Fig. 2), selten	0,03	—mR.R, —mR herrscht vor (Fig. 4)	0,14	0,07
84	0,025	{ R R.—mR, R herrscht vor } gleich häufig	0,025	—mR.R, —mR herrscht stark vor	0,16	0,07
85	0,05	{ R.—mR, R herrscht vor, wenig häufig R.—mR im Gleichgewicht (Fig. 3)	0,02	—mR.R, R tritt sehr zurück	0,12	0,04
				—mR.R, —mR herrscht schwach vor, wenig häufig		
86	0,125	—mR.R, —mR herrscht vor	0,013	{ —mR.R, R tritt sehr zurück, wenig häufig —mR.R.0R, R tritt sehr zurück (Fig. 5)	0,05	0,047
87	0,25	—mR.R, —mR herrscht vor (Fig. 4)	0,006	—mR.R.0R (Fig. 6), selten	0,02	0,007
				—mR.R.0R, R tritt sehr zurück, häufig		
88	0,5	—	—	—mR.0R (Fig. 6)	0,004	0,0014

leider die steilen negativen Rhomboëder nicht näher bestimmt werden. Ihre Steilheit nahm jedoch mit der wachsenden Menge des Kaliumsulfates sichtlich zu.

**Modification.** Die Beobachtung der Krystallform ergibt unmittelbar, dass bei allen Mengenabstufungen des Kaliumsulfates das Calciumcarbonat in der Kalkspathmodification auskrystallisirt. Zur weiteren Sicherung dieser Bestimmung wurden mit den vom Grundrhomboëder am weitesten abweichenden Krystallisationen Prüfungen mit Thoulet'scher Lösung angestellt. Hierbei wurden die Krystallausscheidungen zunächst durch anhaltendes Kochen in verdünnter, allmählich wieder gesättigt werdender Thoulet'scher Lösung möglichst zertheilt. Die Krystalle von Versuch 86 wurden dann in Thoulet'scher Lösung vom specifischen Gewichte 2,746 suspendirt. Nach einer Stunde waren sie sämtlich an der Oberfläche der Lösung versammelt. Nach 48 Stunden hatte sich dies nicht geändert. Die Krystalle von Versuch 87 wurden mit genau gleichem Erfolge in einer Lösung vom specifischen Gewichte 2,750 suspendirt. Die winzigen Kryställchen von Versuch 88 wurden, um den Auftrieb zu vergrössern, in eine Lösung von nahezu der mittleren Schwere zwischen Kalkspath und Aragonit (2,820) gegeben. Am anderen Morgen schwammen sie sämtlich an der Oberfläche der Lösung. Somit bestätigt das specifische Gewicht die Bestimmung der Krystalle nach ihrer Form.

**Anomalie.** In der Uebersicht über die Versuche 76—88 ist folgende Anomalie nicht mit berücksichtigt worden. Als die Lösungen auf 0,8 ihres Anfangsvolumens verdunstet waren, konnten bei den Versuchen 84—84 im Allgemeinen gar keine reinen Grundrhomboëder mehr aufgefunden werden, obgleich dieselben am ersten Tage der Ausscheidung zum Theil ausschliesslich, zum Theil in vorherrschender oder etwa die Hälfte der Krystalle bildender Anzahl vorhanden waren. Bei den Versuchen 84 und 84, nicht aber bei 82 und 83, wurden am Schlusse des Versuches als grosse Seltenheiten reine Grundrhomboëder aufgefunden. Deren Grösse betrug im Maximum bei Versuch 84 0,03 mm, bei Versuch 84 0,045 mm, also weniger, als das Maximum bereits am ersten Tage der Ausscheidung betrug. Da nun zwischen den Krystallen einer bereits bestehenden Ausscheidung bei ständig ungünstiger werdenden Ausscheidungsbedingungen, wie es hier der Fall war, keine neuen Krystalle entstehen, so beweisen die Dimensionen der eben erwähnten Grundrhomboëder, dass sie Krystalle darstellen, welche aus nicht ersichtlichen Gründen das Wachsthum bald nach Beginn der Ausscheidung eingestellt haben. Deshalb konnten sie auch nicht an der Formwandlung der übrigen Krystalle, welche ja weiter wuchsen, theilnehmen. Auf diese anomalen Krystalle ist im Folgenden nicht Rücksicht genommen worden.

Die Formentwicklung der Krystalle am Anfange und am

Ende der Ausscheidungszeit. Dieselbe ist, wie die Uebersicht über die Versuche 76—88 zeigt, erheblich verschieden. Ganz allgemein hat die Entwicklung der steilen negativen Rhomboëder während der Dauer der Ausscheidung zugenommen. Bei den Versuchen 79—82 sind die steilen negativen Rhomboëder erst während des Weiterwachsens der Krystalle hinzugekommen und haben dann sogar bei den Versuchen 84 und 82 die ursprünglich reinen Grundrhomboëder ausnahmslos in Combinationen mit ihnen verwandelt. Ausserdem trat bei den Versuchen 86 und 87 die anfangs nicht vorhandene Form  $OR$  an fast allen Krystallen hinzu, das ursprünglich entwickelte Grundrhomboëder theils bedeutend einschränkend, theils ganz verdrängend. Da der Gehalt der Lösungen an Kaliumsulfat am Anfange und am Ende der Ausscheidung, verglichen mit den Unterschieden zwischen den Gehalten der einzelnen Versuche, nahezu gleich war, so beweisen diese Beobachtungen, dass die Einwirkung der Lösungsgenossen nicht nur von deren Menge abhängig ist, sondern auch noch von einem anderen Umstande, welcher sich während der Ausscheidungszeit geändert hat. Letzteres war nun der Fall sowohl mit der Menge des gelösten Bicarbonates, welche ständig geringer wurde, als auch mit der Ausscheidungsgeschwindigkeit, welche mit der Abnahme der Menge des Bicarbonates ebenfalls kleiner wird. Dass die Menge des Bicarbonates einen unmittelbaren Einfluss ausübe, konnte trotz der zahlreichen Versuche mit abnehmendem Bicarbonatgehalte bisher nicht beobachtet werden. Dass jedoch die Ausscheidungsgeschwindigkeit von Einfluss ist, wurde bereits bei Versuch 44 <sup>1)</sup> aufgefunden. Versuch 44 ist der einzige frühere Versuch, bei welchem Krystallisationen beobachtet werden konnten, die unter ähnlichen Verhältnissen sich mit verschiedenen Ausscheidungsgeschwindigkeiten gebildet hatten. Daher ist zu schliessen, dass auch im vorliegenden Falle die Ausscheidungsgeschwindigkeit die Einwirkung des Lösungsgenossen beeinflusst hat. Diese Annahme wird dadurch noch wahrscheinlicher, dass in beiden Fällen die Richtung des vermutheten Einflusses der Ausscheidungsgeschwindigkeit die gleiche ist: die vergleichsweise rasch gewachsenen Krystalle des Versuches 44 zeigen nur  $R$ , während die beträchtlich langsamer gewachsenen —  $mR.R$  aufweisen, wobei  $m$ , je nach der Concentration des Lösungsgenossen, 2, 4, 5 und 6 beträgt. Bei den hier vorliegenden Versuchen herrscht am Anfange der Ausscheidung, wo dieselbe mit dem Maximum der Geschwindigkeit einsetzt, das Grundrhomboëder vor, um während der Zeit des immer langsamer werdenden Wachsthumes immer mehr von anderen Formen theilweise verdrängt zu werden. Auch ist es eine ausnahmslose Erfahrung, dass Krystallisationen, welche beim raschen Verdunsten eines Tropfens auf dem Objectträger entstehen, einen beträchtlich

<sup>1)</sup> Theil I, S. 458 und S. 480.

geringeren Einfluss der Lösungsgenossen zeigen, wie Krystallisationen aus der gleichen Lösung in Krystallisirschalen. Dies geht z. B. beim Calciumcarbonat so weit, dass selbst solche Mengen Lösungsgenossen, welche in Krystallisirschalen bereits bedeutende Formänderungen hervorrufen, die alle Krystalle umfassen, auf dem Objectträger nicht verhindern, dass ausschliesslich reine Grundrhomboëder entstehen. Da nun das Grundrhomboëder die unbeeinflusste Form darstellt, so lässt sich das Verhältniss zwischen dem Einflusse der Lösungsgenossen und der Wachstumsgeschwindigkeit in folgender Weise formuliren:

Der Einfluss der Lösungsgenossen ist um so grösser, je langsamer der Krystall wächst.

Es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass bei ständig geringer werdender Wachstumsgeschwindigkeit die Zunahme des Einflusses der Lösungsgenossen ebenfalls ständig geringer und schliesslich unmerklich wird. Wie lange es dauert, ehe unter den vorliegenden Verhältnissen der mögliche Einfluss vollständig eintritt, beabsichtige ich bei Gelegenheit näher zu untersuchen. Vorläufig nehme ich an, dass in der Zeit, die zum Verdunsten der Lösung auf 0,8 des ursprünglichen Volumens erforderlich ist (mindestens ein Monat), die Einwirkung ihr Maximum erreicht.

Eine mit der so eben beschriebenen theilweise identische Erscheinung hat Eakle in seinen »Beiträgen zur krystallographischen Kenntniss der jodsauren und überjodsauren Salze«<sup>1)</sup> erwähnt, in denen es heisst: »Meist zeigte sich, dass bei rascher Verdunstung concentrirter Lösung, d. h. übermässig beschleunigter Krystallisation, die so entstandenen Krystalle wenig flächenreich, gewöhnlich sehr unvollkommen ausgebildet und oft Zwillinge waren.«

Der Einfluss des Kaliumsulfates. Unter ausschliesslicher Berücksichtigung der maximalen Einwirkung ergeben die Versuche 76—88 Folgendes: Mengen von Kaliumsulfat von 0,00025 Gr.M. und weniger sind ohne Einfluss auf die Krystallisation des Calciumcarbonates. Zwischen 0,00025 und 0,0005 Gr.M. liegt der Schwellenwerth dieser Einwirkung, indem dann ausser unbeeinflussten Grundrhomboëdern (Fig. 1) noch solche mit einem ganz gering entwickelten steilen Rhomboëder auftreten (Fig. 2). Mit wachsender Menge des Kaliumsulfates nimmt ein gleichzeitig immer steiler werdendes negatives Rhomboëder einen immer grösseren Antheil an der Umgrenzung der Krystalle. Bei etwa 0,0025 Gr.M. stehen beide Formen im Gleichgewicht (Fig. 3). Bei noch fernerm Steigen der Menge des Kaliumsulfates herrscht das steile negative Rhomboëder vor (Fig. 4). Zwischen 0,05 und 0,125 Gr.M. stellt sich als ferneres Glied der Combination OR ein. Zunächst wiegen solche Krystalle vor, an denen neben

1) A. S. Eakle, diese Zeitschr. 1896, 26, 558.



0R das Grundrhomboëder noch schwach entwickelt ist (Fig. 5). Dann stellen sich auch Krystalle ein, an denen mit dem steilen negativen Rhomboëder sich nur die Basis combinirt, während das Grundrhomboëder fehlt (Fig. 6). Bei 0,5 Gr.M. ist diese letztere Combination allein vorhanden. Da wegen der Unbestimmbarkeit der steilen Rhomboëder nicht entschieden werden kann, ob diese letztere Form constant bleibt oder selbst noch in gesättigter Kaliumsulfatlösung die Tendenz besitzt, bei steigender Menge von Kaliumsulfat noch steiler zu werden, so ist auch zur Zeit noch kein Urtheil darüber möglich, ob die in Fig. 6 dargestellte Combination die Einwirkungshöhe des Kaliumsulfates darstellt oder nicht.

### γ. Der Einfluss des Natriumsulfates.

(Versuch 89—103.)

Bereitung der Lösungen. Wenn Verbindungen, welche wasserhaltige Krystalle bilden, im wasserfreien Zustande in Wasser gebracht werden, so sättigen sich manche derselben zunächst mit Wasser, und löst sich erst der neu entstandene wasserhaltige feste Körper. Zu diesen Verbindungen gehört auch das Natriumsulfat. Deshalb ist dasselbe im wasserfreien Zustande ungeeignet, in die Calciumbicarbonatlösung eingeführt zu werden. Denn, besonders bei der Anwendung grösserer Mengen dieses Sulfates, wird durch seine Hydratationswärme anfangs die Temperatur der Calciumbicarbonatlösung erhöht, was Ausscheidung von Calciumcarbonat bedingt. Zugleich wird durch die Bindung von Wasser durch die neu entstehenden wasserhaltigen Krystalle die Carbonatlösung eingeengt, was ebenfalls zur Ausscheidung von Calciumcarbonat führt. Diese Uebelstände könnten nun durch Abkühlung und allmähliches Eintragen des Natriumsulfates in kleinsten Partien vermieden werden. Dieses Verfahren ist jedoch in der Ausführung so zeitraubend, dass es nicht durchgeführt wurde<sup>1)</sup>. Es wurde vielmehr, um diese Schwierigkeit zu vermeiden,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  angewendet. Hierbei war es möglich, die Lösungen zu den Versuchen 89 bis 100 in der gleichen Weise zu bereiten, wie oben S. 495 für die Lösungen mit Kaliumsulfat angegeben worden ist. Bei Versuch 101 sank jedoch beim Lösen von 0,45 Gr.M. in so viel Calciumbicarbonatlösung mit 4,12 g  $CaCO_3$  im Liter, dass 1 Liter Lösung entstand, der  $CaCO_3$ -Gehalt auf 0,97 g im Liter, bei 102 (0,675 Gr.M.) auf 0,88 g und bei 103 (0,9 Gr.M.) auf 0,83 g. Diese Versuche wurden mit den so erhaltenen  $CaCO_3$ -Gehalten ausgeführt. Wegen der Löslichkeitsverhältnisse des Natriumsulfates lassen sich wesentlich

1) Eine 1 Gr.M.-Lösung zu bereiten würde dann wenigstens eine Woche dauern, denn die Lösungsgeschwindigkeit nimmt mit wachsender Concentration rasch ab und die Neigung des gepulverten entwässerten Natriumsulfates, sich in der Lösung zu Klümpchen wasserhaltiger Substanz zu vereinigen, ist sehr gross.

grössere Mengen als 1 Gr.M. im Liter bei gewöhnlicher Temperatur nicht anwenden. Der Lösungsvorgang geht bei geringen Mengen Natriumsulfat rasch von statten. Bei mehr als 0,5 Gr.M. nimmt er jedoch viel Zeit in Anspruch. Dadurch, dass man das wasserhaltige Natriumsulfat feinst pulverisirt<sup>1)</sup> und dass man der Bicarbonatlösung durch Einstellen in ein Wasserbad, welches auf Zimmertemperatur erhalten wird, die zur Lösung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  nothwendige beträchtliche Wärmemenge zuführt, gelingt es, diesen Vorgang in ein paar Stunden durchzuführen. In Bezug auf die bei der Lösung in Frage kommenden chemischen Umsetzungen vergleiche meinen bereits S. 487 citirten »Beitrag«. Sämmtliche Lösungen blieben nach ihrer Herstellung im Kohlensäurestrome klar. Sie wurden in geräumigen Kolben je 100 Mal geschwenkt und dann in die Krystallisirschalen gegossen. Die Lösungen 89—99 zeigten sich bereits am anderen Morgen mit einer Krystallhaut von Calciumcarbonat bedeckt. Bei dem Versuche 100 mit 0,25 Gr.M.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  fand sich dieselbe erst am zweiten, bei 104 (0,5 Gr.M.) am dritten, bei 102 (0,75 Gr.M.) am achten und bei 103 (1 Gr.M.) am zehnten Tage vor. Bei den letzteren drei Versuchen machten sich der verzögernde Einfluss der grossen Menge der Lösungsgenossen und jener der geringeren Menge von Calciumbicarbonat zugleich bemerkbar. Zufällig kam ich bei den ersteren dieser Versuche erst am zweiten Tage dazu, die Ausscheidungen zu untersuchen<sup>2)</sup>. Der Gleichmässigkeit halber habe ich dann alle Krystallisationen dieser Reihe einen Tag nach ihrem Auftreten untersucht.

Die Temperatur betrug während der Ausscheidung  $15^{\circ}$ — $20^{\circ}$  C.

(Siehe die Uebersicht auf S. 503.)

Fig. 1.

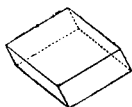


Fig. 2.

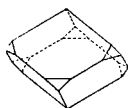


Fig. 3.

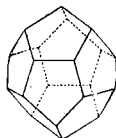


Fig. 4.



Fig. 7.

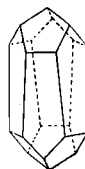
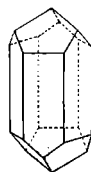


Fig. 8.



Die Grösse der Krystalle ist, wie regelmässig, durch die Gegenwart grösserer Mengen von Lösungsgenossen ungünstig beeinflusst worden. Die Durchschnittsdimensionen betragen bei den Versuchen 89—95 etwa die

1) Der Wassergehalt des Natriumsulfates wurde in diesem Zustande des Präparates analytisch bestimmt und bei der Berechnung der abzuwiegenden Mengen diese thatsächlich vorhandene Wassermenge zu Grunde gelegt.

2) Da ich damals den hier vorliegenden Einfluss der Ausscheidungsgeschwindigkeit auf die Wirkung der Lösungsgenossen noch nicht kannte, hatte ich keinen wissenschaftlichen Grund, die Krystallisationen schon am ersten Tage anzusehen.

Uebersicht über die Versuche 89—103.

Num- mer des Ver- suches	Mittlerer Gehalt an $Na_2SO_4$ Gr.M.	Krystallisation an der Oberfläche der Lösung				
		am Tage nach dem Auftreten der Krystallisation		nach Verdunstung der Lösung auf 0,8 ihres ursprüng- lichen Volumens		
		Die Formen der Krystalle. Die Formen ohne Angabe der Häufigkeit sind ausschliesslich oder in vorherrschender Menge vorhanden	Durchmesser bez. Länge der grössten Krystalle mm	Die Formen der Krystalle. Die Formen ohne Angabe der Häufigkeit sind ausschliesslich oder in vorherrschender Menge vorhanden	Länge Breite der grössten Krystalle. mm	
89	0,00005	R (Fig. 1)	0,065	R (Fig. 1)	0,12	
90	0,000425	R	0,065	R	0,12	
91	0,00025	R	0,065	R	0,12	
92	0,0005	R	0,065	R	0,12	
93	0,00425	R	0,065	R, wenig häufig	0,10	
94	0,0025	R R.—mR, —mR tritt stark zurück (Fig. 2), selten	0,065	R.—mR, R herrscht vor R.—mR, R herrscht vor, wenig häufig R.—mR im Gleichgewicht (Fig. 3)	0,10	
95	0,005	R.—mR, R herrscht vor, wenig häufig R.—mR im Gleichgewicht (Fig. 3) —mR.R, —mR herrscht etwas vor, wenig häufig	0,065	—mR.R, —mR herrscht vor	0,10	0,08
96	0,0125	—mR.R, —mR herrscht vor	0,065	—mR.R (Fig. 4)	0,10	0,06
97	0,025	—mR.R (Fig. 4)	0,06	—mR.R	0,10	0,05
98	0,05	—mR.R	0,045	—mR.R	0,10	0,05
99	0,125	—mR.R	0,035	—mR.R (Fig. 7)	0,10	0,04
100	0,25	—mR.R (Fig. 7)	0,024	∞R.R	0,085	0,035
101	0,5	∞R.R	0,048	∞R.R	0,050	0,022
102	0,75	∞R.R (Fig. 8)	0,042	∞R.R (Fig. 8)	0,040	0,048
103	1	∞R.R	0,008	∞R.R	0,028	0,043

Zwei Versuche, bei denen die Calciumbicarbonatlösung mit  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  gesättigt worden war (Gehalt: nahezu 1,4 Gr.M.  $Na_2SO_4$  und 0,84 g  $CaCO_3$ ), ergaben Krystallisationen, die sich von Nr. 103 nicht merklich unterschieden.

Hälfte, bei den Versuchen 96—103 etwa zwei Drittel des Maximums. — Die Krystalle waren sämtlich farblos.

**Ausbildung.** Die Flächen der Grundrhomboëder waren durchgehends vollkommen eben. Die steilen negativen Rhomboëder von geringerer und mittlerer Steilheit hatten denselben Aufbau aus Subindividuen, der bereits oben S. 494 und S. 496 zu erwähnen war. Mit wachsender Steilheit nahm jedoch die Zertheilung in Subindividuen ab. Bereits bei Versuch 99 trat sie nicht mehr auf und waren die Prismen völlig frei davon.

**Modification.** Die Krystallgestalten lassen unmittelbar erkennen, dass das Calciumcarbonat unter dem Einflusse aller Mengenabstufungen von Natriumsulfat als Kalkspath auskrystallisirt. Zur Sicherung dieser Bestimmung wurde die Krystallisation von Versuch 104 nach möglichster Vertheilung durch Kochen in Thoulet'scher Lösung in solche Lösung vom specifischen Gewichte 2,737 suspendirt. Nach zwei Stunden schwammen alle Krystalle an der Oberfläche der Lösung und blieben daselbst. Es zeigt also auch das specifische Gewicht, dass Kalkspath und nicht Aragonit entstanden ist.

**Anomalie.** Ausser den in der Uebersicht auf S. 503 aufgeführten Krystallen fanden sich dergleichen, die dort nicht erwähnt sind, nur bei der Untersuchung am zweiten Tage, und zwar bei dem Versuche 96 vor. Daselbst wurden ausser den vorherrschenden Krystallen als grosse Seltenheiten und ohne jede Vermittelung durch Formen- und Grössenübergänge reine Grundrhomboëder mit einem Maximaldurchmesser von 0,2 mm angetroffen. Es handelt sich hierbei um die bereits S. 498 unter »Anomalie« erwähnte Erscheinung. Bei der Untersuchung derselben Krystallisation beim Abschlusse des Versuches konnten keine reinen Grundrhomboëder mehr gefunden werden. Wenn dies nicht zufällig in der Vertheilung dieser Gebilde seinen Grund hat, so ist anzunehmen, dass dieselben während der Ausscheidungszeit ihr Wachsthum wieder aufgenommen und dabei ihre Form geändert haben. Die andere logisch mögliche Erklärung, dass die reinen Grundrhomboëder als die kleineren Krystalle von den grösseren »aufgezehrt« worden wären, ist deshalb unstatthaft, weil dieser Vorgang beim Kalkspath nicht stattfindet, wie in einer anderen Abhandlung nachgewiesen werden wird.

Die Formentwicklung der Krystalle am Anfange und am Ende der Ausscheidungszeit zeigt, wie die Uebersicht auf S. 503 erkennen lässt, bei der Einwirkung des Natriumsulfates die gleiche Art der Verschiedenheit, wie bei der Einwirkung des Kaliumsulfates (vergl. S. 499). Sie ist daher auch in gleicher Weise ein Beispiel für den Einfluss der Ausscheidungsgeschwindigkeit auf die Einwirkung der Lösungsgenossen. Dass die Verschiedenheiten der Formen bei der Einwirkung des Kaliumsulfates

grösser erscheinen, wie bei der Einwirkung des Natriumsulfates, hat seinen Grund darin, dass im ersteren Falle die erste Untersuchung am Tage des Auftretens der Krystallisation vorgenommen worden ist, im letzteren Falle hingegen erst am darauffolgenden Tage, als bereits eine bedeutende Verringerung der Ausscheidungsgeschwindigkeit eingetreten war.

Der Einfluss des Natriumsulfates. Unter ausschliesslicher Berücksichtigung der maximalen Einwirkung ergeben die Versuche 89—103 Folgendes: Mengen von Natriumsulfat von 0,00025 Gr.M. und weniger sind ohne Einfluss auf die Krystallisation des Calciumcarbonates. In Gegenwart derselben bilden sich wie in zusatzfreier Lösung reine Grundrhomboëder (Fig. 1). Zwischen 0,0025 und 0,005 Gr.M. liegt der Schwellenwerth, indem bei der letzteren Concentration sich an einigen Grundrhomboëdern ein steiles negatives Rhomboëder als geringfügige Abstumpfung der Randecken einstellt (Fig. 2). Mit wachsender Menge des Natriumsulfates nimmt die Flächenausdehnung und die Steilheit des negativen Rhomboëders stetig zu. Bei ungefähr 0,0025 Gr.M. stehen das Grundrhomboëder und das steile negative Rhomboëder im Gleichgewicht (Fig. 3). Bei noch höherem Gehalte an Natriumsulfat herrscht das steile negative Rhomboëder vor (Fig. 4). Nunmehr wird bei fernerer Steigerung der Menge des Lösungsgenossen die letztere Form einem Prisma ähnlich (Fig. 7). Zwischen 0,425 und 0,25 Gr.M. wird der Höhenwerth erreicht. Bei demselben geht das steile negative Rhomboëder in seinen Grenzfall, in das Prisma erster Ordnung über, während das Grundrhomboëder als Endigung verbleibt (Fig. 8). Diese Formen, sowie ihr Grössenverhältniss ändern sich bei fernerer Zunahme des Gehaltes der Lösung an Natriumsulfat nicht mehr<sup>1)</sup>.

Wenn unter verläufigem Verzicht auf eine Untersuchung der Art des Vorganges, welcher sich als Beeinflussung der Krystallisation durch Lösungsgenossen darstellt, nach den Stoffen gefragt wird, welche die beobachteten Aenderungen der Krystallformen bewirkt haben mögen, so lassen die unter c. geschilderten Verhältnisse folgende Vermuthung aufkommen. Da die Bicarbonate des Calciums<sup>2)</sup>, des Kaliums<sup>3)</sup> und des Natriums<sup>4)</sup> die Krystallisation des Calciumcarbonates nicht beeinflussen, so ist zu schliessen, dass dies auch von den Ionen gilt, in welche diese Salze bei ihrer Lösung in Wasser zerfallen. Hieraus würde sich ergeben, dass in verdünnten Lösungen der Sulfate der eben genannten Metalle nur die Ionen  $SO_4''$  einen

1) Dies ist wohl das erste Beispiel für einen Höhenwerth bei Beziehungen zwischen ausschliesslich nicht organisirten Körpern.

2) Diese Abhandlung, Theil II, diese Zeitschr. 1894, 22, 225.

3) Ebenda, Theil I, diese Zeitschr. 1893, 21, 478. Versuche 19 und 20.

4) wie 3), jedoch Versuche 21 und 22.

Einfluss ausüben. Hiermit stimmt überein, dass die drei untersuchten Sulfate innerhalb der Genauigkeit der Versuche bei einem Dissociationsgrade von ca. 95 %<sup>1)</sup> den gleichen Schwellenwerth besitzen. Auch bis zu jener Concentration, welche der gesättigten Gypslösung entspricht, mit ca. 80 % dissociirten Molekülen, und darüber hinaus bis etwa 0,05 Gr.M. mit etwa 70 % dissociirten Molekülen ist noch kein auffälliger Unterschied zwischen den drei Sulfaten bez. den beiden Alkalisulfaten wahrzunehmen. Bei steigender Concentration, bei 30 und mehr Procent undissociirter Moleküle der in beträchtlicher Menge anwesenden Salze macht sich hingegen zwischen den beiden Alkalisulfaten ein Unterschied in ihrem Einflusse bemerkbar, welcher folgerichtig von der Verschiedenheit der undissociirten Moleküle herzuleiten wäre. Diese Auffassung ist an ferneren Versuchen zu prüfen.

#### d. Die Entstehung von Kalkspath aus gypshaltigem Wasser in der Natur.

Dass auch in der Natur Calciumcarbonat aus calciumsulfathaltiger Lösung als Kalkspath auskrystallisirt, beweisen Vorkommen, deren Kenntniss Pöhlmann und Doss vermittelt haben.

Pöhlmann<sup>2)</sup> hat eine gesetzmässige Verwachsung von Gyps mit Kalkspath von Caracoles beschrieben. »Feine Gypslamellen sind nach den Flächen des nächststumpferen Rhomboëders —  $\frac{1}{2}R$  (0112) im Kalkspath eingewachsen und sind die Ursache einer scheinbaren Spaltbarkeit nach den Flächen dieser Form.« Dieses Zusammenkrystallisiren der beiden Mineralien beweist ihre gleichzeitige Entstehung und somit, dass der Kalkspath jenes Fundortes sich aus calciumsulfathaltigem Wasser ausgeschieden hat.

Doss<sup>3)</sup> war in der Lage, die Bildung von Kalkspath aus gypshaltigem Wasser in der Natur unmittelbar nachzuweisen. Hierbei machte er die überraschende Entdeckung, dass der aus gypshaltigem Wasser auskrystallisirte »Kalkspath« Mischkrystalle von Calciumcarbonat mit geringen Mengen (bis gegen  $\frac{4}{10}$ ) Gypssubstanz ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) darstellt<sup>4)</sup>.

1) Dieser und die folgenden Dissociationsgrade sind nach Kohlrausch's Angaben über die Leitfähigkeit des Kaliumsulfates berechnet. Aus den Werthen für Natriumsulfat ergeben sich ähnliche Dissociationsgrade. Siehe Friedrich Kohlrausch, Ueber das Leitungsvermögen einiger Elektrolyte in äusserst verdünnter wässriger Lösung. Wiedemann's Ann. 1885, 26, 161. — Für das Calciumsulfat fehlen noch die entsprechenden Untersuchungen, doch ist dessen Leitvermögen ebenfalls als demjenigen des Kaliumsulfates nahekommend anzusehen.

2) R. Pöhlmann, Mineralogische Mittheilungen. Verhandl. d. d. wissensch. Ver. zu Santiago 1892, 2, 235, citirt nach N. Jahrb. f. Min., Geol. u. s. w. 1894, 1, 59.

3) Bruno Doss, Ueber livländische durch Ausscheidung aus Gypsquellen entstandene Süsswasserkalke als neue Beispiele für »Mischungsanomalien«. N. Jahrb. f. Min., Geol. u. s. w. 1897, 1, 105.

4) Vor Veröffentlichung seiner eben citirten Abhandlung machte mich Hr. Prof. Dr.

Die von Rose<sup>1)</sup> beschriebenen Pseudomorphosen von Aragonit nach Gyps gedenke ich im Theile VIII bei der Untersuchung der Umwandlung des Gypses durch Alkalicarbonate näher zu besprechen.

### e. Ergebnisse.

1. Wie bereits früher gefunden: Der Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation ist um so grösser, je langsamer dieselbe vor sich geht (S. 500 und S. 504).

2. Die Angabe Credner's, dass das Calciumcarbonat aus calciumsulfathaltigen Lösungen theilweise als Aragonit auskrystallisire, beruht auf Irrthum (S. 494).

3. Das Calciumcarbonat scheidet sich aus kohlensaurer Lösung in Gegenwart von Calciumsulfat, Kaliumsulfat und Natriumsulfat als einzigen hinzugefügten Lösungsgenossen bei Zimmertemperatur ausschliesslich als Kalkspath aus. Bei genügend langsamer Krystallisation (S. 500) gilt Folgendes: In Calciumbicarbonatlösungen mit einem Sulfatgehalte, welcher unter dem Schwellenwerthe bleibt, bildet der Kalkspath ebenso wie in zusatzfreien Calciumbicarbonatlösungen reine Grundrhomboëder (Fig. 4 auf S. 490). Der Schwellenwerth liegt bei den genannten drei Sulfaten in gleicher Weise zwischen den Gehalten von 0,00025 und 0,0005 Gr.M.<sup>2)</sup> im Liter. Bei der letzteren Concentration entstehen neben reinen Grundrhomboëdern auch solche, an deren Randecken ein steiles negatives Rhomboëder in geringer Flächengrösse auftritt (Fig. 2 auf S. 490). Mit steigender Concentration nimmt die Flächenausdehnung und die Steilheit des negativen Rhomboëders stetig zu. Bei etwa 0,0025 Gr.M. werden beide Formen flächengleich (Fig. 3 auf S. 490). Mit wiederum fortgesetzter Steigerung des Gehaltes der Lösung an einem der drei Sulfate nimmt die Ausdehnung und die Steilheit des negativen Rhomboëders noch mehr zu. Bei dem in Fig. 4 auf S. 490 dargestellten Stadium der Formentwicklung wird mit 0,0452 Gr.M. der Sättigungsgehalt der Lösung in Bezug auf Gyps erreicht. Dass hierbei noch keine Einwirkungshöhe vorliegt, wird durch das Verhalten der beiden anderen Sulfate höchst wahrscheinlich gemacht, wenn nicht bewiesen. Bei fernerer Steigerung des Kaliumsulfatgehaltes über 0,0452 Gr.M. hinaus tritt zwischen 0,05 und 0,425 Gr.M. zu den vorher vorhandenen Formen noch das

---

Dass hierauf aufmerksam. Seiner Anfrage entsprechend untersuchte ich die oben auf S. 486 erwähnten bei Versuch 12 entstandenen Kalkspathkrystalle und fand in ihnen ebenfalls einen geringen Calciumsulfatgehalt. Vergl. Doss, a. a. O. S. 135. Ich gedenke hierauf in einer anderen Abhandlung zurückzukommen.

1) Gustav Rose, Ueber Schaumkalk als Pseudomorphose von Aragonit. Pogg. Ann. 1856, 97, 161.

2) Gr.M. = Gramm-Molekulargewicht.

basische Pinakoid hinzu (Fig. 5 auf S. 496). Dann verschwindet allmählich das Grundrhomboëder und es bildet sich bei 0,5 Gr.M. Kaliumsulfat ausschliesslich die Combination eines steilen negativen Rhomboëders mit dem basischen Pinakoide (Fig. 6 auf S. 496). Ob diese Form einer Einwirkungshöhe entspricht, lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden, da theils die Beschaffenheit, theils die Kleinheit der Krystalle die genaue Bestimmung der steilen negativen Rhomboëder unmöglich machten. Das Natriumsulfat bewirkt bei einer Steigerung des Gehaltes der Lösung über den der gesättigten Gypslösung entsprechenden hinaus, dass die steilen negativen Rhomboëder zunächst prismenähnlich werden (Fig. 7 auf S. 502). Zwischen 0,125 und 0,25 Gr.M. erreicht der Gehalt der Natriumsulfatlösungen einen ausgesprochenen Höhenwerth. Bei demselben geht das steile negative Rhomboëder in das Prisma erster Ordnung über und die so entstandene Combination (Fig. 8 auf S. 502) ändert sich bei fernerer Steigerung der Concentration bis auf 1 Gr.M. und bis zur Sättigung nicht mehr.

Tharandt, mineralogisches Institut der königl. Forstakademie,  
September 1898.

---