

Physiko-chemische Untersuchungen über die Calciumcarbonat-Abscheidung des Wassers.

Von Dr. R. STUMPER,

(Eingeg. 22. Juni 1934.)

Vorsteher der chemisch-metallographischen Versuchsanstalt der Hütte Belval, Esch a. Alzette (Luxemburg).

Vorgetragen in der Fachgruppe für Wasserchemie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln am 24. Mai 1934 *).

Es gibt wohl wenige naturwissenschaftliche Sonderfragen von solch vielseitiger Bedeutung wie die Calciumcarbonatausscheidung oder, allgemeiner ausgedrückt, das Löslichkeitsgleichgewicht des Calciumcarbonats. In der Tat ist die Kenntnis dieses Gleichgewichts für das Verständnis zahlloser biologischer, medizinischer, hydrologischer, ozeanographischer, geologischer, chemischer und technischer Probleme unerlässlich. Es ist die Grundlage der Knochen- und Schalenbildung im Tierreich. Ein gestörter Kalkhaushalt ruft im menschlichen Körper mannigfache Krankheiten hervor. Je nachdem Kalkmangel oder Kalküberschüß herrscht, ändert sich das Krankheitsbild. Wir haben sogar in unserem Organismus spezifische Katalysatoren der Kalkabscheidung.

In der Geologie ist das Löslichkeitsgleichgewicht des Calciumcarbonats die Grundlage für die Erklärung der Kalksteinbildung, der Dolomitierung, der Abscheidung von Kalksinter und Kalktuff, der Entstehung von Tropfsteinhöhlen, usw.

Mit seinen beiden Modifikationen Calcit und Aragonit ist das Calciumcarbonat das Schulbeispiel des mineralogischen Dimorphismus, und daß das Löslichkeitsgleichgewicht des CaCO_3 in gewissen Grenzen von der Kristallform abhängt, ist selbstverständlich. Über die chemisch-technische Bedeutung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes hier im engeren Fachkreis viele Worte zu verlieren, ist zwecklos: das Wortpaar Wassersteinbildung und Korrosion deutet Umfang und Inhalt des Problems zur Genüge an.

Angesichts der universellen Bedeutung des Löslichkeitsgleichgewichtes des Calciumcarbonats darf man sich nicht wundern, wenn zahllose Forscher sich mit ihm beschäftigt haben. Damit ist aber noch keineswegs gesagt, daß wir das Problem voll und ganz beherrschen. Obwohl gerade in den letzten Jahren die physiko-chemische Ergründung des Systems CaCO_3 — CO_2 — H_2O große Erfolge erzielt hat, kann man feststellen, daß die Frage um so vielgestaltiger und daher unübersichtlicher wird, je mehr man in sie einzudringen versucht. Dies gilt besonders für die Dynamik der Calciumcarbonatabscheidung, d. h. jene Fragestellung, die sich mit den Gesetzen des zeitlichen Verlaufs der Calciumbicarbonatspaltung beschäftigt.

An Hand eingehender und noch immer nicht abgeschlossener eigener Untersuchungen¹⁾, soll im folgenden versucht werden, den jetzigen Stand unserer Kenntnisse über den Mechanismus der Carbonatabscheidung des Wassers zu schildern.

I. Theoretischer Teil.

1. Das System Kohlendioxyd-Wasser.

Der Gehalt des Wassers an Kohlendioxyd hängt von dem in der darüberstehenden Gaspause befindlichen CO_2

*) Sowohl dieser Beitrag als auch alle anderen Fachgruppen-Vorträge sind ausführlich abgedruckt in dem soeben erschienenen von der Fachgruppe für Wasserchemie des V. d. Ch. herausgegebenen „Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik“ „Vom Wasser“, VIII. Band, im Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin W 35.

¹⁾ R. Stumper, C. R. **179**, 266 [1924]. Z. anorg. allg. Chem. **202**, 227, 261, 270 [1931]; **204**, 365 [1932]; **206**, 307 [1932]; **208**, 34, 46 [1932]; **210**, 264 [1933].

nach einer einfachen Regel, dem *Henryschen Gesetz*, ab. Danach ist die Konzentration des gelösten CO_2 ($= [\text{CO}_2]$) derjenigen in der Gasphase ($= \text{CO}_2$ = Partialdruck $p\text{CO}_2$) proportional, gemäß der Gleichung:

$$[\text{CO}_2] = c \cdot p\text{CO}_2$$

Geht man von der Löslichkeit α des Kohlendioxyds aus, gemessen als der in 1 l Wasser gelösten Anzahl $\text{cm}^3 \text{CO}_2$ (0° , 760 mm), so erhält man

$$\frac{[\text{CO}_2]}{p\text{CO}_2} = C = \frac{\alpha \cdot 10^{-3}}{22.4}$$

Das gelöste Kohlendioxyd verbindet sich mit dem Wasser zu der Kohlensäure H_2CO_3 , die als zweibasische Säure zweistufig dissoziert ist. In einer wässrigen Lösung des Kohlendioxyds bestehen folgende Gleichgewichte:

1. Das Absorptionsgleichgewicht:

$$\frac{[\text{CO}_2]}{p\text{CO}_2} = \frac{\alpha \cdot 10^{-3}}{22.4}$$

2. das Hydratationsgleichgewicht:

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3; \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = K$$

3. das Dissoziationsgleichgewicht der hydratisierten Kohlensäure erster Stufe:

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-; \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = k_1$$

4. das Dissoziationsgleichgewicht der hydratisierten Kohlensäure zweiter Stufe:

$$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}; \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = k_2$$

Diese 4 Gleichgewichte bestimmen das Verhalten des Systems $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Auf Grund der Arbeiten von *Thiel* und *Strohecker*²⁾ nimmt man an, daß der größte Teil des gelösten Kohlendioxyds als solches in Lösung vorhanden ist und nur ein Teil als hydratisierte Kohlensäure H_2CO_3 . Demzufolge unterscheidet man zwischen einer wirklichen und einer scheinbaren Dissoziationskonstante der Kohlensäure; in der wirklichen tritt als Nenner die Konzentration der tatsächlich vorhandenen hydratisierten Kohlensäure $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ auf, in der scheinbaren aber die Summe $[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$. Die Kohlensäure ist unter diesen Bedingungen zu den stärkeren Säuren zu rechnen, was schon durch ihre Stellung im System der organischen Säuren (Oxyameisensäure) wahrscheinlich gemacht wird. Im allgemeinen operiert man aber mit den scheinbaren Dissoziationskonstanten, deren Zahlwerte von verschiedenen Umständen abhängen.

a) Einfluß der Temperatur. Mit steigender Temperatur nimmt bekanntlich die Löslichkeit des Kohlendioxyds im Wasser ab. Die Dissoziation nimmt aber mit steigender Temperatur zu, worüber die folgende Zahlentafel Aufschluß³⁾ erteilt.

²⁾ Thiel u. Strohecker; Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 945 [1914].

³⁾ A. Klemene u. M. Herzog, Mh. Chem. **47**, 405 [1926]; Y. Kauko, Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia (Ann. Acad. Sci. fenn.) **39**, Nr. 3 [1934]; vgl. a. diese Ztschr. **47**, 164 [1934].

Zahlentafel 1.

Einfluß der Temperatur auf die Dissoziationskonstanten der Kohlensäure.

t°	I. Dissoziationskonstante k_1	t°	II. Dissoziationskonstante k_2
	$2,52 \cdot 10^{-7}$		$6,0 \cdot 10^{-11}$
0	$2,52 \cdot 10^{-7}$	—	—
12,5	$3,02 \cdot 10^{-7}$	18,0	$6,0 \cdot 10^{-11}$
18,0	$3,22 \cdot 10^{-7}$	24,2	$6,4 \cdot 10^{-11}$
25,0	$3,47 \cdot 10^{-7}$	25,2	$6,6 \cdot 10^{-11}$

b) Einfluß des Druckes. Für die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure besteht nach *E. Brander*⁴⁾ eine abnorm hohe Beeinflussung durch Druckerhöhung, was hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, daß an der Säurebildung Moleküle des Lösungsmittels beteiligt sind. Das Verschwinden von H_2O -Molekülen ist mit Volumenkontraktion verbunden, weshalb Druckerhöhung den Säurebildungsvorgang begünstigt, d. h. mit steigendem Druck wird das Wasser saurer. Zu bemerken ist allerdings, daß zu diesem Vorgang sehr hohe Drucke erforderlich sind; z. B. verdoppelt sich die Dissoziationskonstante erst bei einem Druck von 600 at.

c) Einfluß von Lösungsgenossen. Nach den Untersuchungen von *E. Wilke*⁵⁾ nimmt die Kohlensäure in konzentrierten Salzlösungen den Charakter einer starken Säure an, ein Befund, der wegen seiner hervorstechenden praktischen Bedeutung unbedingt nachgeprüft werden muß.

Die Auflösung der Kohlensäure in Wasser, sowie auch ihre Entweichung, folgen, als Diffusionsvorgänge, einem Zeitgesetz, das formal mit dem Zeitgesetz monomolekularer Reaktion übereinstimmt⁶⁾.

2. Das Löslichkeitsgleichgewicht des Calciumcarbonats.

Das Löslichkeitsgleichgewicht des schwerlöslichen Calciumcarbonats in reinem, kohlensäurefreiem Wasser ist durch das Ionenprodukt:

$$[Ca^{++}][CO_3^{--}] = k_c$$

bestimmt. Ist gleichzeitig Kohlensäure vorhanden, so bildet sich Calciumbicarbonat, da das basische Carbonat-Ion durch das saure Wasserstoff-Ion neutralisiert wird. Im System $CaCO_3$ — CO_2 — H_2O herrschen folgende Gleichgewichte:

$$[CO_2] = \frac{\alpha \cdot 10^{-3}}{22,4} \cdot pCO_2 \quad (1)$$

$$\frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]} = k \quad (2)$$

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = k_1 \quad (3)$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = k_2 \quad (4)$$

$$[Ca^{++}][CO_3^{--}] = k_c \quad (5)$$

$$[H^+][OH^-] = k_w \quad (6)$$

Hiervom bestimmen vor allem die Gleichungen 1, 3, 4 und 5 die Löslichkeit des Calciumcarbonats. Die Kenntnis des molaren Absorptionskoeffizienten α , der beiden Dissoziationskonstanten k_1 und k_2 und des Löslichkeitsproduktes k_c genügt, um die Löslichkeit des $CaCO_3$ (bzw. des $Ca(HCO_3)_2$) für wechselnde CO_2 -Partialdrucke zu berechnen. Man erhält auf diese Weise allgemeine Gleichungen von der Form:

$$CaCO_3 = K \cdot \sqrt[3]{pCO_2}$$

⁴⁾ K. Buch, H. W. Harvey, H. Wattberg u. S. Gripenberg. Conseil perman. internat. p. l'explorat. de la mer. Rapports Vol. 79 [1932].

⁵⁾ E. Wilke, Z. anorg. allg. Chem. 119, 365 [1921].

⁶⁾ Chr. Bohr, Ann. Phys. u. Chem. 68, 500 [1899].

In die Konstante K gehen die verschiedenen Teilkonstanten ein, ihr Wert hängt also von den letzteren ab. Abb. 1 zeigt einige Löslichkeitskurven des $CaCO_3$ bei 17° in Abhängigkeit vom CO_2 -Partialdruck, wobei eingesetzt wurden für: $k_1 = 3,0 \cdot 10^{-7}$; $k_2 = 6,0 \cdot 10^{-11}$ und $\alpha = 4,3 \cdot 10^{-2}$. Für das Löslichkeitsprodukt wurden folgende Werte benutzt:

- a) $2,10 \cdot 10^{-8}$ (*Stumper*)⁷⁾
- b) $1,26 \cdot 10^{-8}$ (*Stieglitz*)⁸⁾
- c) $1,15 \cdot 10^{-8}$ (*Shipley u. Mc Haffie*)⁹⁾
- d) $0,93 \cdot 10^{-8}$ (*Johnston*)¹⁰⁾

Mittels dieser Werte erhält man folgende allgemeine Löslichkeitsgleichungen:

$$[CaCO_3] = 1050 \sqrt[3]{pCO_2} \quad (mg/l: 17^\circ) \quad (a)$$

$$[CaCO_3] = 970 \sqrt[3]{pCO_2} \quad (b)$$

$$[CaCO_3] = 856 \sqrt[3]{pCO_2} \quad (c)$$

$$[CaCO_3] = 797 \sqrt[3]{pCO_2} \quad (d)$$

Die gestrichelte Kurve der Abb. 1 entspricht den von *Schloesing*¹¹⁾ gefundenen Versuchswerten, die *Tillmans*¹²⁾, *Bjerrum*¹³⁾ und *Osaka*¹⁴⁾ in der Folge bestätigt haben.

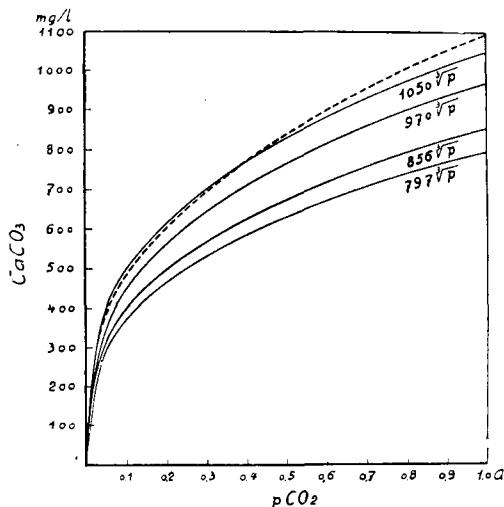


Abb. 1. Löslichkeit des Calciumcarbonats in Abhängigkeit des CO_2 -Partialdruckes (17°).

Wie man sieht, stimmt der nach der Gleichung $[CaCO_3] = 1050 \sqrt[3]{pCO_2}$ errechnete Linienzug gut mit der versuchsmäßigen Kurve überein, woraus zu folgern ist, daß das Löslichkeitsprodukt des Calciumcarbonats $2,10 \cdot 10^{-8}$ (17°) beträgt, vorausgesetzt, daß die beiden Dissoziationskonstanten k_1 und k_2 richtig sind.

3. Die Ausfällung des Calciumcarbonats.

Der Zustand einer wässrigen Calciumbicarbonat-Lösung ist, wie wir eben sahen, durch eine Reihe von Gleichgewichtsbeziehungen festgelegt. Damit in einer derartigen Lösung $CaCO_3$ ausfällt, müssen die Gleichgewichte sich derart verschieben, daß eine CO_3^{--} -Konzentration entsteht, die zum mindesten den durch das Löslichkeitsprodukt des Calciumcarbonats bestimmten Wert erreicht.

⁷⁾ R. Stumper, Bull. Soc. chim. Belgique 34, 422 [1925].

⁸⁾ J. Stieglitz, Carnegie Inst. Washington. Bullet. 107, 258 [1909].

⁹⁾ J. W. Shipley u. I. R. Mc Haffie, J. Soc. chem. Ind. 42, 319 [1923].

¹⁰⁾ J. Johnston, J. Amer. chem. Soc. 37, 2001 [1915].

¹¹⁾ Th. Schloesing, C. R. 74, 1552 [1872]; 75, 70 [1872].

¹²⁾ J. Tillmans u. O. Heublein, Gesundheitsing. 35, 669 [1912].

¹³⁾ N. Bjerrum u. J. R. Haldbaek, Kong. Veterinaer-Landsbojskole Aarskr. 1919, 48.

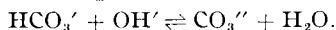
¹⁴⁾ Y. Osaka, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univers. 5, 131 [1921].

Eine Erhöhung der $\text{CO}_3^{''}$ -Konzentration kann etwa auf vierfachem Wege eintreten:

1. Durch Steigerung der zweiten Dissoziationsstufe der Kohlensäure: $\text{HCO}_3' \rightleftharpoons \text{CO}_3'' + \text{H}^-$. Man erreicht dies durch Entfernen der Kohlensäure.

2. durch Aufeinanderwirken von zwei Bicarbonat-Ionen: $2 \text{HCO}_3' \rightleftharpoons \text{CO}_3'' + \text{H}_2\text{CO}_3$.

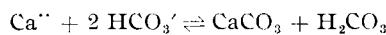
3. durch Erhöhung der OH^- -Konzentration:



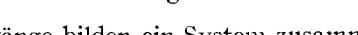
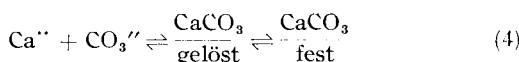
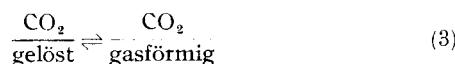
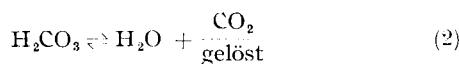
4. durch künstliche Zufuhr von Carbonat-Ionen (Soda). Die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes des CaCO_3 kann natürlich auch von der Calciumseite her erreicht werden, z. B. durch Zugabe löslicher Calciumsalze.

Der Mechanismus der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Spaltung erwies sich als sehr verwickelt. Da sie aber ein verhältnismäßig langsam verlaufender Vorgang ist, gestattet die reaktions-kinetische Untersuchung, das Spiel der Einzelprozesse etwas klarzustellen.

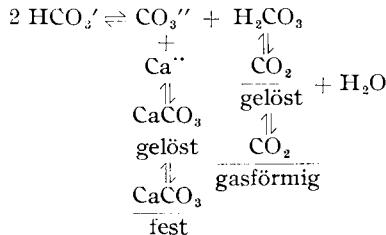
Die Zersetzung des Calciumbicarbonats in wässriger Lösung vollzieht sich nach der Globalgleichung:



die man aber in ihre Teilvergänge zerlegen muß:



Diese Vorgänge bilden ein System zusammenhängender Folgereaktionen, deren Verbundenheit man durch das Reaktionsschema



veranschaulichen kann.

Man erkennt, daß die Zersetzung der Bicarbonat-Ionen in Gegenwart von Calcium-Ionen zu zwei synchronen Folgevorgängen führt, einerseits der CaCO_3 -Fällung und andererseits der Kohlensäurespaltung, gefolgt von der CO_2 -Entweichung. Alle diese Vorgänge verlaufen mit bestimmten Geschwindigkeiten. Das Tempo der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Spaltung wird durch den jeweils langsamsten Teilvergängen bestimmt, den aufzusuchen Zweck der Reaktionskinetik ist. Je nach den Versuchsbedingungen übernimmt der eine oder der andere Teilvergängen die Führung, so daß von einem eindeutigen Reaktionsmechanismus nur dann die Rede sein kann, wenn die Versuchsbedingungen genau definiert sind.

Wir haben insgesamt eine Reihe von 3 umkehrbaren Reaktionen vor uns, mit einer entsprechenden Kette von Gleichgewichten, denen ein Globalgleichgewicht überlagert ist. Dieses läßt sich sowohl aus den kombinierten Dissoziationsgleichgewichten, wie auch aus den reaktionskinetischen Betrachtungen ableiten und führt zu der bekannten kubischen Gleichung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = k [\text{HCO}_3']^3$$

wonach in jedem Kalk-Kohlensäure-System ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Bicarbonat-Konzen-

tration und der freien Kohlensäure besteht¹⁵⁾. Den Gleichgewichtswert der freien Kohlensäure (H_2CO_3) nennt man seit den klassischen Arbeiten von *Tillmans* die „zugehörige Kohlensäure“.

Unterschreitet der tatsächlich vorhandene CO_2 -Gehalt einer Bicarbonatlösung diesen Wert, so verschieben sich die Gleichgewichte im Sinne einer Nachlieferung von CO_2 . Dabei entstehen Carbonat-Ionen, die mit den $\text{Ca}^{''}$ -Ionen unlösliches CaCO_3 bilden. Es kann erst zur Ausfällung kommen, wenn das Produkt der $\text{Ca}^{''}$ - und CO_3'' -Konzentrationen das Löslichkeitsprodukt überschritten hat. Aber auch dann erfolgt erst die Niederschlagsbildung, wenn die Übersättigung des gebildeten Calciumcarbonats aufgehoben ist. Damit aus reinem Wasser Calciumcarbonat ausfällt, müssen somit drei Bedingungen erfüllt sein:

1. Der Kohlensäuregehalt muß den Gleichgewichtswert der „zugehörigen Kohlensäure“ unterschreiten bzw. der CO_2 -Partialdruck muß unter den entsprechenden Gleichgewichtswert fallen.

2. Das Produkt der Calcium- und Carbonat-Ionen muß das Löslichkeitsprodukt überschreiten.

3. Der Übersättigungszustand muß zerstört werden.

Fällt einmal CaCO_3 aus, so stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand ein, und die CaCO_3 -Bildung bleibt stehen. Damit diese fortschreitet, muß die Kohlensäure dauernd aus dem System entfernt werden. Hieraus ersieht man, daß die Kohlensäure oder der CO_2 -Partialdruck in der Gasphase den Hauptregulator der Bicarbonat-Spaltung bildet. Man erkennt auch den Unterschied zwischen der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung in geschlossenem und in offenem System. Sämtliche Umstände, welche die CO_2 -Entweichung fördern, beschleunigen entsprechend die Bicarbonatzersetzung, was selbst dann gültig ist, wenn ein anderer Vorgang langsamer verläuft, denn ein Eingriff in irgendein Glied der Reaktionskette ändert das Tempo des Gesamtzerfalls. Dieser Befund führt zu einer Reihe wichtiger technischer Nutzanwendungen zur Beschleunigung oder Hemmung der Carbonat-ausscheidung.

Temperaturerhöhung, Druckminderung, Verringerung des CO_2 -Partialdruckes in der Dampfphase, Vergrößerung des Wasserspiegels, Bewegung des Wassers, Verminderung der CO_2 -Löslichkeit, Beschleunigung der CO_2 -Abfuhr, beschleunigen entsprechend den Bicarbonatzerfall.

Umgekehrt wird die Bicarbonatzersetzung durch alle Umstände, die der CO_2 -Entweichung entgegenarbeiten, abgebremst. Die Bedeckung des Wasserspiegels mit einer Ölschicht hemmt z. B. die Carbonatausfällung in beachtlicher Weise; noch kräftiger hemmend wirkt die Erhöhung des CO_2 -Partialdruckes. Man kann sogar durch Einhalten eines gewissen CO_2 -Partialdruckes die Carbonatausscheidung gänzlich hintanhalten; man kann auch in siedendem Wasser eine fast quantitative Trennung der Kalk- und Magnesia-Salze durch einen CO_2 -Strom herbeiführen.

Diese Ergebnisse, sowohl theoretischer Erwägungen wie versuchsmäßiger Nachprüfung, können anstandslos in den Wasseraufbereitungs- und -versorgungsanlagen praktisch verwertet werden. Den Wasserfachmann interessiert vor allem die Frage, ob und wie er in die Carbonatabscheidung des Wassers richtungs- und geschwindigkeitsbestimmend eingreifen kann. Welche Maßnahmen hat er, bei gegebener Anlage, dazu zu ergreifen? Welche konstruktiven Möglichkeiten bieten sich ihm dar? Auf diese Fragen gibt die physikalisch-chemische Forschung ausgiebig Antwort, die natürlich verschieden ist, je nachdem man die Carbonat-

¹⁵⁾ Aus der Gleichung $[\text{H}_2\text{CO}_3] = k [\text{HCO}_3']^3$ folgt: $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{1}{3} k [\text{HCO}_3']^3$ oder $[\text{HCO}_3'] = k' \sqrt[3]{p\text{CO}_2}$, d. h. die Gleichung des Löslichkeitsgleichgewichtes des CaCO_3 .

abscheidung begünstigen oder abbremsen will. Aus der Tatsache, daß wir es bei der CaCO_3 -Abscheidung mit einer Reihe von Teilvorgängen chemischer und physikalischer Art zu tun haben, folgen entsprechend viele Eingriffe in den Reaktionsverlauf.

Zur Erreichung des größtmöglichen Effektes in einem gegebenen Fall gelten die nachstehenden allgemeinen Leitsätze:

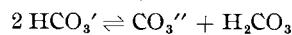
1. Zur Erreichung des Maximaleffektes in dem gewünschten Sinne sind sämtliche Teilvorgänge nach Möglichkeit gleichzuschalten.

2. Bei gegebenen, gegeneinanderwirkenden Arbeitsbedingungen sind die jeweils ungünstig verlaufenden Vorgänge umzukehren.

3. Zur Beschleunigung oder Abbremsung der Carbonatfällung ist vor allem auf den langsamsten Teilvorgang einzuwirken. Das erste Ziel der physikalisch-chemischen Forschung ist die Ermittlung des jeweils langsamsten Teilvorganges und das Aufsuchen der geeigneten Beeinflusser des letzteren.

Die planmäßige Durchführung dieser Grundsätze wird es erlauben, die thermische Enthärtung des Wassers mit einem weit höheren Wirkungsgrad als bisher zu bewerkstelligen.

Nach den übereinstimmenden Versuchen von *Meunier*¹⁶⁾, *Orlow*¹⁷⁾ und des Verfassers¹⁸⁾ erwies sich die Ionenreaktion:



als der langsamste Teilvorgang, wenn alle anderen Vorgänge schneller verlaufen als sie selbst, was z. B. in der Siedehitze der Fall ist. Unter anderen Versuchsbedingungen kann selbstverständlich ein anderer Teilvorgang die Führung übernehmen. Für die obige Calciumbicarbonatzersetzung gilt, als umkehrbare Reaktion, das Zeitgesetz:

$$-\frac{d[\text{HCO}_3']}{dt} = k_1 [\text{HCO}_3']^2 - k_2 [\text{CO}_3''] \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

k_1 und k_2 sind hier die Geschwindigkeitskonstanten der hin- und rückläufigen Reaktion.

Wenn das zweite Glied vernachlässigbar oder konstant ist, vereinfacht sich diese Gleichung in

$$-\frac{d[\text{HCO}_3']}{dt} = k [\text{HCO}_3']^2$$

Die Geschwindigkeitskonstante k bildet einen Maßstab der jeweiligen Zersetzungsgeschwindigkeit. In der Tat erwies sich in vielen Fällen, daß die Schnelligkeit der Zersetzung des Calciumbicarbonats der zweiten Potenz der Bicarbonatkonzentration proportional ist. Diese bimolekulare Reaktionsordnung gilt bloß, wenn die anderen Teilvorgänge der Zersetzung genügend schnell verlaufen, daß die Bicarbonatzersetzung den langsamsten Vorgang bildet, was in der Siedehitze der Fall ist und auch dann, wenn die CaCO_3 -Bildung durch Zusatz geeigneter Aktivatoren genügend beschleunigt wird. Unter anderen Bedingungen liegt die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung etwa zwischen dem mono- und dem bimolekularen Reaktionsschema, was angibt, daß andere Teilvorgänge geschwindigkeitsbestimmend eingreifen. Im allgemeinen zeigte sich bei unseren Versuchen stets wieder, daß der Mechanismus der Bicarbonatzersetzung je nach der Art — und sogar der Menge — des zugehörigen Kations und ferner je nach den Versuchsbedingungen stark wechseln kann. Diese Eigentümlichkeit erklärt sich daraus, daß die Bicarbonatzersetzung in einem heterogenen System verläuft (CO_2 -Gas, Lösung und CaCO_3 -Bodenkörper).

¹⁶⁾ *F. Meunier, Chim. et Ind.* **25**, Sondernummer 3, 515 [1931].

¹⁷⁾ *J. E. Orlow, Z. anorg. allg. Chem.* **191**, 87 [1930]; **200**, 87 [1931].

¹⁸⁾ loc. cit.

Aus dem Studium der allerneuesten Arbeiten¹⁹⁾ über das Löslichkeitsgleichgewicht des Calciumcarbonats ist zu schlußfolgern, daß die Dynamik der Bicarbonatzersetzung unter Anwendung peinlichst genauer Methoden zu untersuchen ist, da bereits ganz geringfügige Schwankungen des CO_2 -Partialdruckes die Gleichgewichtslage beeinflussen.

II. Experimenteller Teil.

Unsere vorhergehenden theoretischen Erörterungen fußen zum großen Teil auf Versuchen über die Bicarbonatzersetzung in der Siedehitze. Es ist klar, daß unter diesen immerhin groben Arbeitsbedingungen der Reaktionsverlauf sich nicht genau verfolgen läßt. Aus diesem Grund haben wir neue Untersuchungen angestellt, über deren wichtigste Ergebnisse nunmehr kurz berichtet wird.

1. Versuchsanordnung.

Die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen wurden durch Einleiten eines Kohlendioxydstroms in eine wäßrige CaCO_3 -Suspension hergestellt und nach dem Filtrieren auf die gewünschte Konzentration gebracht. Sodann wurde die freie Kohlensäure durch Einblasen eines CO_2 -freien Luftstromes aus der Lösung entfernt. Wir konnten auf diese Weise den CO_2 -Gehalt bis auf 8,8 mg/l herunterdrücken, ohne daß dabei CaCO_3 ausfiel. Die so vorbereitete Lösung (in der Regel 4 l) kam dann in ein Wasserbad, und der zeitliche Verlauf der Zersetzung wurde unter den jeweiligen Arbeitsbedingungen titrimetrisch verfolgt. Die erhaltenen Werte wurden in mval/l ausgedrückt. Folgende $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen gelangten zur Untersuchung: 5, 10, 15 und 20 mval/l, die alle auf einen Gehalt an freier Kohlensäure von 8,8 mg/l gebracht werden konnten. Die Säurestufe p_{H} der vier Lösungen betrug 8,05 bis 8,15. Es war nun wichtig, das Ionenprodukt $[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3'']$ dieser Lösungen zu errechnen, um einen Einblick in den Übersättigungsgrad des CaCO_3 zu erhalten.

Als Beispiel dieser Berechnung nehmen wir die Lösung von 5 mval/l. Angaben:

$$\begin{aligned} \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-Konzentration} &= 5 \text{ mval/l} \\ &= 5 \cdot 10^{-3} \text{ Äquival/l} \\ &= 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \\ p_{\text{H}} &= 8,1 \\ [\text{H}^+] &= 7,94 \cdot 10^{-9} \\ [\text{Ca}^{++}] &= 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \\ [\text{CO}_3''] + [\text{HCO}_3'] &= 2,25 \cdot 10^{-3} \\ [\text{CO}_3''] &= x \\ [\text{HCO}_3'] &= y \end{aligned}$$

Aus dem zweiten Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = k_2 = 6 \cdot 10^{-11}$$

folgt

$$7,94 \cdot 10^{-9} \cdot x = 6 \cdot 10^{-11} \cdot y$$

Da

$$[\text{CO}_3''] + [\text{HCO}_3'] = 5 \cdot 10^{-3}$$

wird

$$x = [\text{CO}_3''] = 3,75 \cdot 10^{-8}$$

Das gesuchte Ionenprodukt beträgt somit:

$$[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3''] = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 3,75 \cdot 10^{-8} = 9,37 \cdot 10^{-8}$$

Zahlentafel 2 enthält die Ionenprodukte für die vier Versuchslösungen.

Zahlentafel 2.

Ca(HCO_3) ₂ -Lösung	Ionenprodukt $[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3'']$
5 mval/l	$9,4 \cdot 10^{-8}$
10 "	$37,5 \cdot 10^{-8}$
15 "	$84,3 \cdot 10^{-8}$
20 "	$150,0 \cdot 10^{-8}$

¹⁹⁾ *J. Pia, Mitt. d. Geolog. Ges. Wien*, **25**, 1 [1932]; *Int. Rev. d. ges. Hydrobiol. u. Hydrograph.* **29**, 83 [1933]; *Kohlensäure u. Kalk, Bd. XIII der Binnengewässer*. Stuttgart 1933; *K. Buch, H. W. Harvey, H. Wattenberg u. S. Gräfenberg, Conseil perm. intern. l'explor. de la mer. Rapports Volum* **79** [1932].

Das Löslichkeitsprodukt des Calciumcarbonats beträgt nach den Angaben der verschiedenen Forscher 0.93 bis $2.10 \cdot 10^{-8}$, so daß unsere Versuchslösungen sehr stark an CaCO_3 übersättigt waren. Die Auswertung unserer Zersetzungsversuche erfolgte durch Berechnung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstante. Bezeichnet man mit a die Anfangskonzentration an HCO_3' , mit x die zur Zeit t gesetzte Menge HCO_3' , so gilt für diese Konstante der Ausdruck:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

2. Versuchsergebnisse.

1. Zersetzung der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen im Luftstrom.

Arbeitsweise: 4 Liter der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung mit einem Anfangsgehalt an freier CO_2 von 8,8 mg/l wurden im Wasserbad bei 20° durch einen Luftstrom von $1300 \text{ cm}^3/\text{min}$ zersetzt.

Bei diesen Versuchen erhielten wir keine Geschwindigkeitskonstanten, die im allgemeinen mit zunehmender Zersetzungsdauer anstiegen. Eine Ausnahme bildete die Lösung von 20 mval/l, deren mittlere Konstante 0.000247 betrug und nur wenig schwankte. Wir erhielten auch keine konstanten Werte für eine monomolekulare Reaktions-

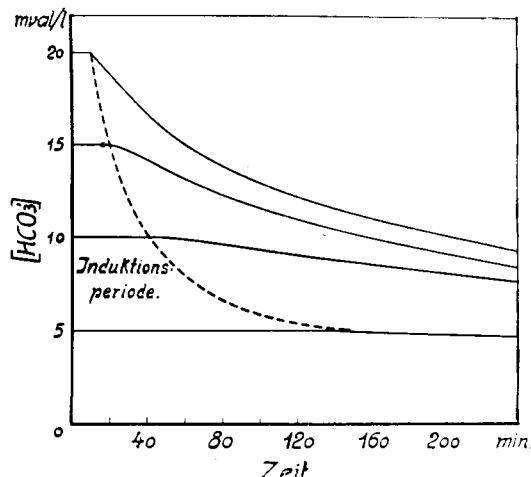
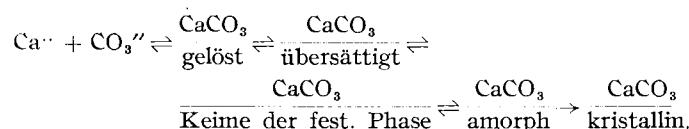


Abb. 2. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung im Luftstrom ($1300 \text{ cm}^3/\text{min}$) ohne CaCO_3 -Zusatz.

ordnung. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen war der Reaktionsmechanismus nicht eindeutig bestimmt; viel wichtiger war der Befund, daß die CaCO_3 -Ausfällung erst nach Ablauf einer bestimmten Induktionsperiode einsetzte, deren Länge mit steigender Konzentration abnahm. Abb. 2 zeigt die Zersetzungskurven $[(\text{HCO}_3')\text{-Zeit-Kurven}]$; als Abszisse ist die Zeit und als Ordinate die HCO_3' -Konzentration eingetragen. Die gestrichelte Linie verbindet die verschiedenen Induktionsperioden.

Aus den übersättigten CaCO_3 -Lösungen fällt also, selbst wenn ein energischer Luftstrom die Zersetzung aktiviert, das Calciumcarbonat nicht sofort aus, sondern verlangt eine gewisse Zeit, während der sich die Keime der festen Phase bilden, an die sich die CaCO_3 -Moleküle anlagern und dann erst zur Ausfällung führen. Die CaCO_3 -Ausfällung kann man daher folgendermaßen darstellen:



Ein jeder dieser Vorgänge verläuft mit einer bestimmten Geschwindigkeit. Für unsere Betrachtungen ist das Tempo der Keimbildung und der CaCO_3 -Anlagerung der wichtigste Vorgang. Sein meßbarer Ausdruck ist die Induktionsperiode.

Zwischen dieser (I) und der HCO_3' -Konzentration (C) besteht eine einfache Gesetzmäßigkeit, die sich durch die Gleichung $C \sqrt[3]{I} = \text{Konstante}$ ausdrücken läßt. Zahlen-tafel 3 erhärtet diesen Befund.

Zahlentafel 3.		Konstante $C \sqrt[3]{I}$
HCO_3' -Konzentration C	Induktionszeit I	
5 mval	150 min	61,3
10 "	40 "	63,2
15 "	20 "	67,1
20 "	10 "	63,3
		Mittel: 63,9

Nach den Arbeiten von *Gapon*²⁰⁾ herrscht beim Ausfallen von Niederschlägen aus übersättigten Lösungen zwischen der Dauer der Induktionsperiode (I) und der Konzentration (C) die Beziehung

$$I \cdot C^{n-1} = \text{konst.}$$

worin n die Reaktionsordnung bedeutet.

Erheben wir unsere Gleichung zum Quadrat, so folgt:

$$I \cdot C^2 = k^2 = K.$$

Wir erhalten somit die *Gaponsche* Gleichung. Für die CaCO_3 -Abscheidung unter den gegebenen Versuchsbedingungen ergäbe sich eine Reaktionsordnung von $n = 3$. Eigentümlicherweise erhält man auch auf einem anderen Wege (aus den Zersetzungshalbzeiten) Reaktionsordnungen von etwa 3, jedoch fehlt uns hier noch die chemische Deutung.

Man kann auch den Zusammenhang zwischen der Übersättigung unserer $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen an CaCO_3 und der Induktionsperiode aufsuchen, wobei als Kennzeichen des Übersättigungsgrades lediglich das jeweilige Ionenprodukt $[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3'']$ einzusetzen ist. Wir bekommen dann die Gleichung: $U \cdot I = \text{konst.} = 1514 \cdot 10^{-8}$

Abb. 3 veranschaulicht die entsprechende Hyperbel; die eingezeichneten Punkte sind die Versuchswerte.

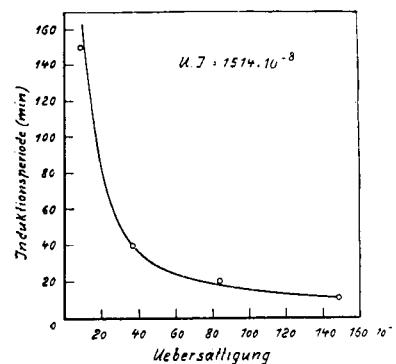


Abb. 3. Abhängigkeit der Induktionsperiode von der Übersättigung. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zerfall im Luftstrom.

Man erkennt aus dem Vorhergehenden, welch große Rolle die Übersättigungserscheinungen bei der CaCO_3 -Abscheidung spielen. Die mangelhafte Berücksichtigung ihres Vorkommens hat in den Arbeiten über die Löslichkeit des Calciumcarbonats und über die Dynamik der CaCO_3 -Abscheidung schon manchen Fehler verursacht.

Daß wir bei unseren Versuchen keine Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten erreichten, nimmt daher nicht wunder.

Bei der Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der CaCO_3 -Fällung muß man jedenfalls diesem Umstand weitgehend Rechnung tragen und bei der Aufstellung von Zeitgesetzen zunächst die störende Übersättigung beseitigen. Dies erreicht man bekanntlich durch Zugabe von festen Kristallisationskeimen.

²⁰⁾ *E.Gapon*, J.Soc.Chim. [russ.] **61**, 1721, 1730, 2319 [1929]; vergl. auch *W.H. Fischer*, Z. anorg. allg. Chem. **145**, 311 [1925].

2. Zersetzung von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen im Luftstrom und in Gegenwart von Calciumcarbonat ($t = 20^\circ$).

Um den störenden Einfluß der Übersättigung bei der CaCO_3 -Ausscheidung zu beseitigen, haben wir den $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen Calciumcarbonat (5 g/l) zugegeben, und zwar unmittelbar vor Beginn des Luftdurchblasens (1300 cm^3/min), nachdem der Gehalt an freier CO_2 auf 8,8 mg/l gebracht

worden war. Wie sich jetzt der Zersetzungsvorlauf gestaltete, zeigt Abb. 4. Die Induktionsperiode ist verschwunden, nur die Lösung von 5 mval/l weist, trotz des CaCO_3 -Zusatzes, anfangs noch eine verlangsamte Zersetzung auf. Zahlentafel 4 enthält die Versuchsergebnisse mit den berechneten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten.

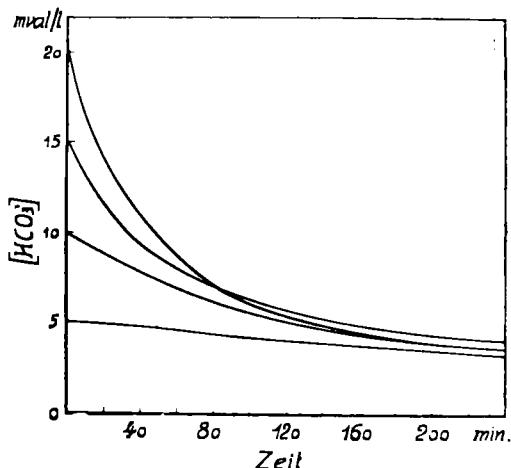


Abb. 4. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung im Luftstrom (1300 cm^3/min) in Gegenwart von CaCO_3 -Pulver (5 g/l).

Zahlentafel 4.

Zeit min	5 mval		10 mval		15 mval		20 mval	
	[HCO_3^-]	k	[HCO_3^-]	k	[HCO_3^-]	k	[HCO_3^-]	k
0	5	—	10	—	15	—	20	—
10	4,95	0,000202	9,5	0,00053	12,5	1,00133	15,8	0,00133
20	4,90	202	9,0	55	11,3	109	13,9	110
30	4,85	206	8,5	59	10,2	104	12,2	106
40	4,80	208	8,0	62	9,5	97	11,1	102
50	4,75	210	7,5	67	9,0	89	9,9	102
60	4,65	251	7,0	71	8,6	83	8,9	104
70	4,50	317	6,6	74	7,9	86	7,9	109
80	4,35	373	6,2	75	7,4	85	7,2	111
90	4,25	392	5,9	77	6,9	87	6,6	111
100	4,15	410	5,6	78	6,5	87	6,2	111
110	4,05	429	5,4	78	6,15	87	5,9	109
120	3,95	443	5,2	77	5,8	88	5,5	109
140	3,85	451	4,8	77	5,3	80	5,0	107
160	3,65	462	4,4	77	5,0	83	4,5	108
180	3,55	441	4,15	78	4,6	84	4,2	104
220	3,35	448	3,70	78	4,1	80	3,7	100
260	3,15	452	3,2	82	3,7	78	3,2	101
320	2,90	452	2,75	81	3,2	77	2,8	96
400	2,60	461	2,35	81	2,7	76	2,35	94
460	2,40	471	2,10	82	2,4	77	2,20	93

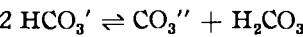
Die Geschwindigkeitskonstante der 5 mval-Lösung steigt mit zunehmender Zersetzungsdauer, ist aber von der 110. Minute an befriedigend beständig; die Werte der anderen Lösungen sind im mittleren Zersetzungsbereich konstant. Die mittleren Geschwindigkeitskoeffizienten für diese Bereiche sind folgende:

Zahlentafel 5.

Lösung	Geschwindigkeitskonstanten
5 mval/l	$k(100-460') = 0,000447$
10 „	$k(60-220') = 0,000763$
15 „	$k(50-220') = 0,000849$
20 „	$k(20-260') = 0,00107$

Unter den gegebenen Arbeitsbedingungen, also bei beschleunigter CO_2 -Entweichung durch Luftdurchblasen und

bei Zugabe von CaCO_3 -Keimen, ist die Geschwindigkeit der CaCO_3 -Abscheidung der zweiten Potenz der HCO_3^- -Konzentration proportional, d. h. die bimolekulare Ionreaktion



bestimmt, als langsamster Teilvergäng der Reaktionskette, das Tempo der CaCO_3 -Abscheidung.

3. Einfluß der CaCO_3 -Modifikation.

Der Befund, daß ein Zusatz von festem Calciumcarbonat die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung auslöst bzw. die Induktionsperiode der CaCO_3 -Ausfällung unterdrückt, führt zur Frage, ob und in welcher Weise diese Keimwirkung von der zugefügten CaCO_3 -Modifikation abhängt. Wir untersuchten diesen Einfluß an Hand von zwei verschiedenen CaCO_3 -Formen, die uns als chemisch reiner Stoff von zwei verschiedenen Firmen angeliefert wurden. Die erste Form war pulverförmiges, kristallisiertes Calciumcarbonat (Dichte 2,67, Schüttgewicht 1,02); die zweite war ein gefälltes, lockeres Pulver (Dichte 2,63, Schüttgewicht 0,34), amorpher Natur.

Die Teilchengröße des amorphen CaCO_3 war nach mikroskopischer Schätzung etwa 10—15 mal kleiner als die des kristallinischen Pulvers, dessen Korngröße unter 60 μ lag.

Zur Untersuchung der zersetzungsbeschleunigenden Wirkung dieser beiden CaCO_3 -Formen wurden zu den 5, 10, 15 und 20 mval-Lösungen von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ unter denselben Versuchsbedingungen wie vorher, 5 g/l des entsprechenden Calciumcarbonats zugegeben und die Zersetzung im Luftstrom von 1300 cm^3/min bei 20° vorgenommen. Als Maß der Zersetzungsgeschwindigkeiten führen wir lediglich die mittleren Geschwindigkeitskoeffizienten an.

Zahlentafel 6.

Lösung	Geschwindigkeitskonstante	
	CaCO_3 krist.	CaCO_3 amorph
5 mval	0,000447	0,00157
10 „	0,000763	0,00232
15 „	0,000849	0,00232
20 „	0,00107	0,00262

Anorphes, feinstkörniges Calciumcarbonat beschleunigt demnach die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung, unter den gegebenen Versuchsbedingungen, rund 3 mal mehr als kristallinisches Calciumcarbonatpulver (Calcit).

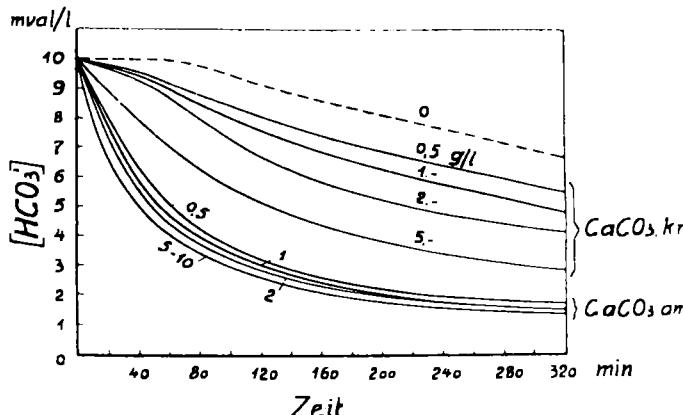


Abb. 5. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung im Luftstrom, in Gegenwart steigender CaCO_3 -Mengen. Einfluß der CaCO_3 -Modifikation.
 CaCO_3 kr. = kristallin CaCO_3 am. = amorph.

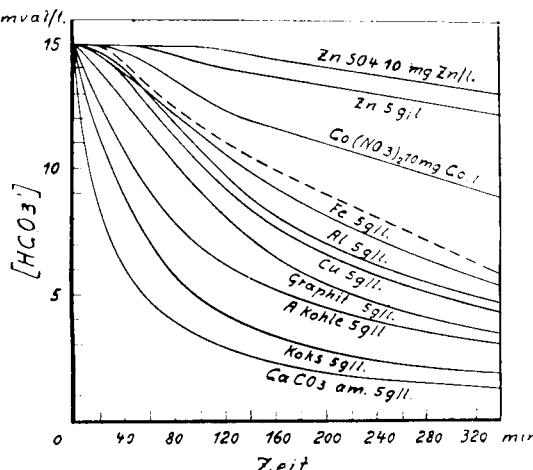
Um über den Einfluß wechselnder Zusatzmengen beider CaCO_3 -Formen auf die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung Aufschluß zu erhalten, wurde eine weitere Versuchsreihe mit der 10 mval-Lösung angestellt. Die Zusätze betrugen 0,5, 1, 2, 5 und 10 g/l. Abb. 5 zeigt die Zersetzungskurven, aus denen die stärkere Aktivität des amorphen CaCO_3 klar hervorgeht. Die Kurven bei diesem Zusatz liegen nahe aneinander,

während jene des Zusatzes an kristallinem CaCO_3 weiter auseinander gespreizt sind. Bei den Zusätzen von 0,5 bis 2 g/l krist. CaCO_3 tritt zu Beginn der Zersetzung eine verlangsamte CaCO_3 -Ausscheidung auf; diese Zusätze waren also noch nicht imstande, die CaCO_3 -Fällung sofort in vollem Tempo auszulösen. Dagegen unterdrückt das amorphe Calciumcarbonat bereits von einer Zusatzmenge von 0,5 g/l an die Induktionsperiode vollkommen. Die bei diesen Versuchen gewonnenen, mittleren Geschwindigkeitskonstanten sind folgende, wobei die eingeklammerten Zahlen die Mittelwerte der mit zunehmender Versuchsdauer ansteigenden Konstanten sind:

Zahlentafel 7.

Zusatzmenge	kristallines CaCO_3		amorphes CaCO_3	
	Geschwindigkeitskonstante	Zusatzmenge	Geschwindigkeitskonstante	Zusatzmenge
0,5 g/l	(0,000225)	0,5 g/l	0,00171	
1 „	(0,000268)	1 „	0,00195	
2 „	0,000450	2 „	0,00207	
5 „	0,000763	5 „	0,00232	
10 „	0,000781	10 „	0,00232	

In diesem Zusammenhang verdient hervorgehoben zu werden, daß die Wirksamkeit des CaCO_3 -Zusatzes mit steigender Teilchengröße abnimmt. Die Keimwirkung ist am stärksten, wenn die CaCO_3 -Teilchen beständig in der Lösung umhergewirbelt werden, während grobes Pulver, das träge auf dem Boden des Gefäßes liegenbleibt, nur einen geringen Einfluß entfaltet.

Abb. 6. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung in Gegenwart von Fremdstoffen.

4. Einfluß von Fremdstoffen.

Nicht allein festes Calciumcarbonat beschleunigt die CaCO_3 -Ausscheidung durch Unterdrückung der Induktionsperiode, sondern auch andere pulverförmige Zusätze üben diese Wirkung aus, wenn auch in geringerem Maße.

Folgende Stoffe erwiesen sich in dieser Hinsicht als besonders aktiv: Koks, A-Kohle, Graphit und Fasertonerde. Geringere Wirksamkeit entfalteten Zusätze von Eisen-, Aluminium- und Kupferspänen. In Abb. 6 sind einige Zersetzungskurven einer 15 mival $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung (Versuchsbedingungen wie früher) wiedergegeben. Die gestrichelte Linie veranschaulicht den Zersetzungsvorlauf der reinen Lösung. Bei diesen Versuchen fiel auf, daß ein Zusatz von Zinkspänen die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung in sehr starker Weise abbremst, indem sie die Induktionsperiode um ein Mehrfaches verlängert. Wir haben daraufhin diese eigentümliche Wirkung des Zinks näher untersucht. Die Zugabe von löslichem Zinksalz (ZnSO_4) übt die gleiche Wirkung aus, wie aus den oberen Kurven der Abb. 6 hervorgeht. Diese Wirksamkeit des Zinks steigt mit zunehmender Menge an, durchläuft bei einem Zusatz, der 10 mg/l Zn entspricht, ein Maximum, um dann weiter abzufallen. Abb. 7 zeigt die Zersetzungskurven einer 15 mival $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung (20° , ohne Luftperturbulenz) in Gegenwart von 0, 0,5, 1, 10 und 100 mg/l Zn (als ZnSO_4). Der Zusatz von 100 mg/l hat nur noch einen geringen Einfluß auf die Induktionsperiode, verlangsamt jedoch im weiteren Verlauf die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -

Zersetzung. Eine Erklärung dieses eigentümlichen Verhaltens fehlt noch, wenn auch die Wirkung nur von den Zink-Ionen hervorgerufen zu werden scheint. Jedenfalls besitzen wir in dem Zink ein Mittel, die CaCO_3 -Abscheidung stark *zu verhindern*.

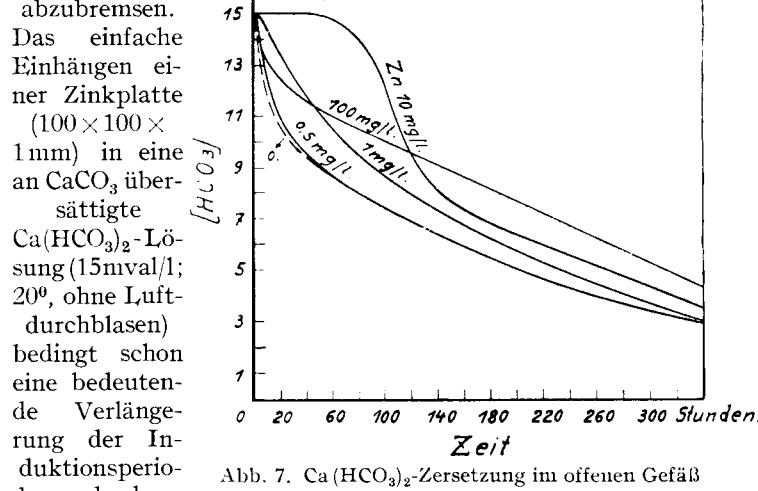
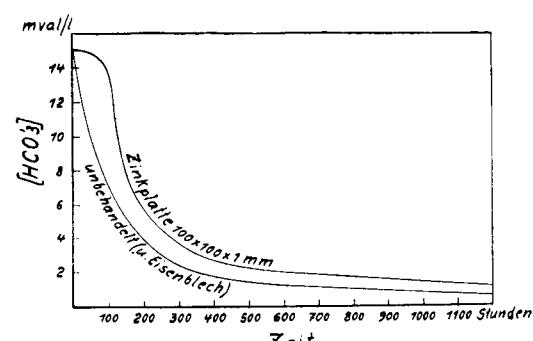
Abb. 7. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung im offenen Gefäß ohne Luftperturbulenz, in Gegenwart steigender Mengen Zink-Ionen.

Abb. 7 zeigt die Zersetzungskurve, wie aus Abb. 8 hervorgeht.

Nach diesen Feststellungen haben wir eine Reihe weiterer Metallsalze auf ihre Wirksamkeit als Aktivatoren oder Inhibitoren der CaCO_3 -Abscheidung hin untersucht. Die Zusätze entsprachen überall 10 mg Metall je Liter $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung: 15 mival/1; freie CO_2 : 8,8 mg/l; $t = 20^\circ$, Luftstrom 1300 cm^3/min .

Nickel, Kobalt und Zinn verzögerten unter den angegebenen Versuchsbedingungen die CaCO_3 -Abscheidung, ohne aber die Wirksamkeit des Zinks zu erreichen. Kupfer und Thorium zählen dagegen zu den starken Inhibitoren wie Zink. Beschleunigend wirkten hingegen Zusätze von Magnesium-, Mangan-, Eisen-, Blei- und Cadmiumsalz.

Es ist klar, daß mit diesen Versuchen die Frage der Beeinflussung der Calciumcarbonatabscheidung durch Beimengungen eben erst angeschnitten ist, und daß weitere, ausgedehnte Versuche nötig sind, um die Liste der Aktivatoren und Inhibitoren der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung zu vervollständigen. Hierbei wird ein besonderes Augenmerk auf die jeweilige Bestkonzentration zu richten sein.

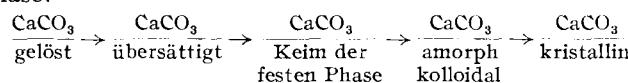
Abb. 8. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung ohne Luftperturbulenz.

Aus den bisherigen Versuchen ist immerhin schon zu folgern, daß die CaCO_3 -Abscheidung weitgehend von den Lösungsgenossen, den kolloiden und grobdispersen Beimengungen, beeinflußt wird. Auf die Verhältnisse der natürlichen Wässer übertragen, besagt dieser Befund, daß jedes Wasser eine spezifische Ganzheit, ein Individuum ist. Jedes Wasser stellt, wenn man sich so ausdrücken darf, ein bestimmtes „chemisches Kraftfeld“ dar, dessen Rügenart durch die Interferenz der Wirkungen aller gelösten kolloiden und grobdispersen Beimengungen bedingt wird. Die Wasserchemie wird dadurch zwar viel verwickelter, aber gleichzeitig auch desto interessanter.

Zusammenfassung.

Damit es zur CaCO_3 -Ausscheidung kommt, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein: 1. Der Gehalt an freier CO_2 muß den Gleichgewichtswert der sog. „zugehörigen Kohlensäure“ unterschreiten bzw. der CO_2 -Partialdruck der Gasphase muß unter den diesem Wert entsprechenden CO_2 -Partialdruck sinken. 2. Das Ionenprodukt $[\text{Ca}^+][\text{CO}_3^-]$ muß das Löslichkeitsprodukt $[\text{Ca}^+][\text{CO}_3^-] = k$ überschreiten. 3. Die Übersättigung der Lösung an CaCO_3 muß aufgehoben werden.

Die Hauptregulatoren der CaCO_3 -Abscheidung aus reinen $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen sind im allgemeinen: der CO_2 -Partialdruck und die Bildungsgeschwindigkeit der festen Phase:



Zusammensetzung und Beständigkeit von 1850 Jahre altem Beton.

Von Prof. Dr. R. GRÜN,

Forschungsinstitut der Hüttenzementindustrie, Düsseldorf.

(Eingeg. 1. Dezember 1934.)

Die römische Wasserleitung, welche in einer Länge von ungefähr 77 km aus Sötenich in der Eifel nach Köln führt (Abb. 1), ist erbaut in den Jahren 70—100 n. Chr. und wurde vermutlich im Jahre 475 zerstört, als Köln durch den Frankenkönig Hilperich erobert wurde. Sie besteht aus einem Kanal mit U-förmigem Querschnitt folgender Abmessungen:

Lichte Höhe ohne Deckgewölbe	75 cm
Lichte Höhe mit Deckgewölbe	100 cm
Lichte Breite	60 cm
Wandstärke im Mittel	30 cm

Dieser Kanal war vermutlich anfangs oben mit Holzbohlen oder Steinplatten abgedeckt; später wurde er dann durch ein Gewölbe aus starken Bruchsteinen nach oben hin abgeschlossen (Abb. 2). Im Gebirge liegt er 20—30 cm unter

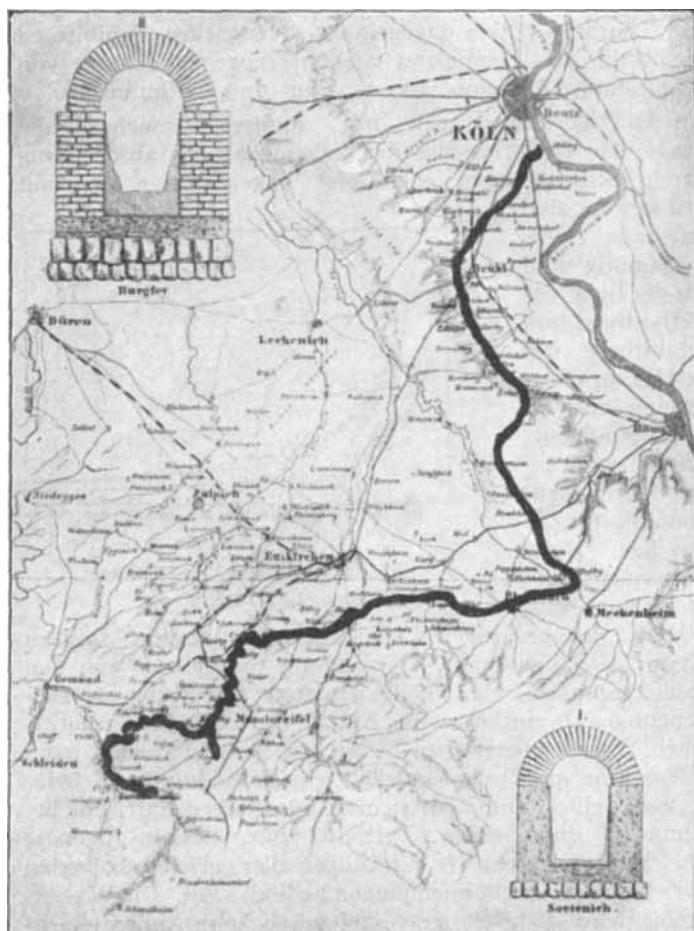


Abb. 1.

Die CaCO_3 -Ausscheidung aus übersättigten Lösungen setzt erst nach Ablauf einer Induktionsperiode ein; zwischen dieser (I) und der Anfangskonzentration (C) besteht das einfache Gesetz $C/\sqrt{I} = \text{Konst.}$ Die Induktionsperiode ist gegenüber Fremdstoffen sehr empfindlich.

Bestimmte pulverförmige Zusätze üben eine Keimwirkung auf die übersättigte CaCO_3 -Lösung aus und beschleunigen die CaCO_3 -Abscheidung. Besonders wirksam sind CaCO_3 , Koks, Graphit, A-Kohle; wobei die Aktivität des CaCO_3 von seiner Ausbildungsform stark abhängt. Neben diesen Aktivatoren der CaCO_3 -Abscheidung gibt es auch Inhibitoren, deren Wirkung sich in einer Verlängerung der Induktionsperiode äußert. Der Zusatz von Zinkpulver, das Einhängen einer Zinkplatte oder die Zugabe von 10 mg/1 Zn (als ZnSO_4) verzögern die CaCO_3 -Abscheidung sehr beträchtlich. Die Übertragung dieser Ergebnisse auf die natürlichen Wässer führt dazu, jedem Wasser eine eigene Individualität zuzuschreiben.

[A. 142.]

der Erde, hat stets das gleiche Gefälle von 1 : 273 und benutzt geschickt alle Formen der Berge, um dieses einzuhalten. Zieht er sich um allzulange Bergnasen, so begleitet er sie nicht bis an das Ende, sondern durchsticht sie nach Art eines Tunnels. In der Ebene wurde der Kanal als Aquädukt geführt. Einer der Pfeiler, die ihn trugen, ist noch teilweise erhalten, alle übrigen sind zur Bausteingewinnung benutzt worden und verschwunden.

Der Kanal selbst besteht aus gewöhnlichem Stampfbeton. Die Herstellung ist, wie die Beschaffenheit des Betons deutlich zeigt, in der Weise erfolgt, daß zunächst der Graben mit senkrechten Seitenwänden, welcher den Kanal aufnehmen sollte, ausgehoben und die Sohle nach Aufbringen einer Packlage mit Beton gefüllt wurde. Auf die ungefähr 20—30 cm starke Schicht wurde eine Lehre aufgesetzt und dann der Zwischenraum zwischen Lehre und Grabenwand mit Beton ausgestampft. Die Lehre wurde allmählich weiter gezogen und der erhärtete Beton mit einer mehrere Millimeter starken Putzschicht aus Kalk und Ziegelmehl überzogen. Auf große Strecken hat sich dieser Putz im Laufe der Jahrhunderte mit einer Sinterschicht aus kohlensaurem Kalk überzogen, die teilweise den Kanal fast ganz ausfüllte, so besonders zwischen Anzweiler und Weingarten. Der Kalksinter wurde, nachdem der Kanal unbrauchbar geworden war, von unseren Vorfahren ausgebrochen und für Schmucksteine an Gebäuden verarbeitet. So finden sich Säulen, Friese, Kapitelle und dergl. an folgenden Stellen: Cäcilienkirche Köln, Taufkapelle der Gereonskirche Köln, Abteikirche zu Laach, Münsterkirche zu Bonn, Hauptkirche zu Münsterfeil, Burg Dankwarderode bei Braunschweig, Irmensäule zu Hildesheim, Altar der Kreuzkirche zu Hildesheim, Lüdgeruskirche Helmstedt usw. Der Beton selbst wurde zu Hausteinen zerschlagen, die ihrerseits wieder zum Burgenbau Verwendung fanden (Abb. 3). Trotzdem bei Herstellung des Betons naturgemäß auf Wetterfestigkeit keine Rücksicht genommen worden war, hat sich in den vielen hundert Jahren, die sich dieser „Betonwerkstein“ an sekundärer Lagerstätte befindet, keine Verwitterungerscheinung gezeigt, und die so aus Beton-Kunststein erbauten Burgen zeigen einen besseren Erhaltungszustand als viele ähnliche Bauwerke aus Naturstein.

Bei dieser Sachlage und unter Berücksichtigung der weiteren Tatsache, daß die Wasserleitung selbst so ausgezeichnet erhalten ist, daß sie sofort wieder in Betrieb genommen werden könnte, wenn nur die Unterbrechungen durch Krieg und Materialgewinnung nicht wären, erscheint es wünschenswert, die physikalischen Verhältnisse des Betons festzustellen, zumal hierüber nähere Angaben bisher noch nicht bekanntgeworden sind. Die im Forschungsinstitut untersuchten Stücke waren von verschiedenen Stellen der Wasserleitung entnommen, so ein Hauptstück (Abb. 2) aus einem Steinbruch bei Sötenich, weitere Stücke von Herrenmülheim an der Bonner Straße.