

Copyright ©

Es gilt deutsches Urheberrecht.

Die Schrift darf zum eigenen Gebrauch kostenfrei heruntergeladen, konsumiert, gespeichert oder ausgedruckt, aber nicht im Internet bereitgestellt oder an Außenstehende weitergegeben werden ohne die schriftliche Einwilligung des Urheberrechtinhabers. Es ist nicht gestattet, Kopien oder gedruckte Fassungen der freien Onlineversion zu veräußern.

German copyright law applies.

The work or content may be downloaded, consumed, stored or printed for your own use but it may not be distributed via the internet or passed on to external parties without the formal permission of the copyright holders. It is prohibited to take money for copies or printed versions of the free online version.

Die Löslichkeit von Magnesiumkarbonat und Strontiumkarbonat in Seewasser.

Von H. WATTENBERG und E. TIMMERMANN.

Meereskundliche Arbeiten der Universität Kiel Nr. 23.

Einleitung.

Das Problem der Bildung des Dolomits hat schon zu einer großen Zahl von experimentellen Arbeiten geführt, ohne daß es bisher gelungen wäre, eine wahrscheinliche Hypothese des Bildungsmechanismus aufzustellen. Von den drei Möglichkeiten der Entstehung von $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 1. primäre Ablagerung (chemisch oder biogen), 2. Verdrängung von Ca durch Mg in vorgebildetem CaCO_3 , 3. Herauslösen von CaCO_3 aus Kalkablagerungen, die von vornherein Magnesiumkarbonat enthielten, spielt die erste Möglichkeit kaum eine Rolle, weil wir heute nirgends Anzeichen einer derartigen primären Ablagerung von Kalzium-Magnesium-Karbonat finden. Es müßte also schon das Meerwasser, aus dem fast ausschließlich Dolomit entstanden ist, eine gänzlich andere Zusammensetzung gehabt haben als heute, und zwar bereits vor einer geologisch nicht lange zurückliegenden Zeit. Das ist äußerst unwahrscheinlich. Es bleibt also nur die Möglichkeit einer Umwandlung von primär abgelagertem Kalziumkarbonat in Dolomit, wobei nach unseren heutigen Kenntnissen ein Zusammenwirken des zweiten und dritten Vorgangs, also Verdrängung von Ca durch Mg und zugleich Herauslösen von CaCO_3 , die größte Wahrscheinlichkeit besitzt.

Eine bemerkenswerte Beobachtung in dieser Beziehung machte neuerdings K. MÄGDEFRAU, welcher den Magnesiumgehalt von lebenden und abgestorbenen Hartteilen einer Kalkalge (*Lithophyllum expansum*) bestimmte. Er fand eine erhebliche Anreicherung des Magnesiums in den toten Schichten (6,2% MgCO_3 gegenüber 2,5% in den lebenden Schichten). Da die Gesamtmenge nicht abgenommen haben konnte — eine Auflösung von CaCO_3 ist in den übersättigten Oberflächenschichten des Mittelmeeres unmöglich — so kann es sich nur um einen rein chemischen Austausch von Ca durch Mg handeln. Besonders merkwürdig ist die weitere Feststellung von MÄGDEFRAU, daß der Magnesiumkarbonat-Gehalt von Corallinaceen mit der Meerestiefe zunimmt. Bei vier im Golf von Neapel in verschiedenen Tiefen von der Oberfläche bis etwa 90 m vorkommenden Arten stieg der MgCO_3 -Gehalt von 5% auf 11%. Wir möchten annehmen, daß dies mit der mit der Tiefe abnehmenden Sättigung des Seewassers an Kalk zusammenhängt. Eine Nachprüfung dieser Befunde an umfangreicherem Material wäre für das Dolomitproblem von großer Wichtigkeit.

Über die chemischen Vorgänge, die bei der Anreicherung der Ablagerung an Magnesiumkarbonat wirksam sind, ist man sich noch durchaus unklar. Zwar sind viele Versuche zur Nachahmung der Dolomitbildung im Laboratorium angestellt worden, aber kaum unter Bedingungen, die den natürlichen Verhältnissen entsprechen. Rein präparative Darstellungsversuche werden, auch wenn sie im Einzelfalle einmal zum

Erfolg führen, beim Dolomit immer sehr unbefriedigend bleiben, weil eine Extrapolation auf andere als die zufällig gerade gewählten Laboratoriumsbedingungen fast unmöglich ist. Wichtiger erscheint uns die Sicherung der chemischen Grundlagen, also die Kenntnis der physikalisch-chemischen Gleichgewichte, die zwischen den Komponenten des Systems, also zwischen CaCO_3 /Seewasser/Kohlensäure/Temperatur bzw. zwischen Magnesiumkarbonat/Seewasser/Kohlensäure/Temperatur möglich sind. Über diese Gleichgewichte war bis vor kurzem kaum etwas bekannt. Nachdem nun in den letzten Jahren das System des Kalziumkarbonats eingehend bearbeitet worden ist (WATTENBERG 1933, WATTENBERG und TIMMERMANN 1936), haben wir nunmehr das zweite für die Dolomitfrage bedeutungsvolle System, das des Magnesiumkarbonats, in Angriff genommen.

Bei dieser Gelegenheit wurden nach der gleichen Methode die Löslichkeitsverhältnisse des Strontiumkarbonats in Seewasser untersucht, um diesen bisher unbekanntem Faktor in der Geochemie und Biochemie des Strontiums zu erfassen. W. NOLL (1934) hat kürzlich in einer umfassenden Arbeit „Geochemie des Strontiums“ gezeigt, daß jedes Kalzium-Mineral, also auch jede biogene Kalkablagerung des Meeres von Strontium begleitet ist. Diese Tatsache ist erheblich wichtiger als der schon lange bekannte Einzelfall der Radiolarien-Unterordnung *Acantharia*, deren Skelett aus Strontiumsulfat besteht. Bemerkenswert ist vor allem aber das weitere Ergebnis von W. NOLL, daß im Seewasser das Verhältnis $\text{Sr} : \text{Ca}$ etwa doppelt so groß ist wie in den Gesteinen, daß also das Strontium bei der Verwitterung in Seewasser beträchtlich angereichert wird. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß die an sich geringere Löslichkeit der Strontiumsalze durch den Salzgehalt des Seewassers erhöht wird. Tatsächlich konnten wir eine abnorm starke Vergrößerung des Löslichkeitsproduktes im Seewasser feststellen, die etwa zehnmal so groß ist wie beim Kalziumkarbonat. Da das Löslichkeitsprodukt bei unendlicher Verdünnung ($L_{\text{SrCO}_3} [v = \infty]$) nur sehr ungenügend bekannt ist, wurde, um einen Vergleich zu ermöglichen, die Löslichkeit des SrCO_3 in destilliertem Wasser bei verschiedenen Kohlensäuredrücken bestimmt.

I. Magnesiumkarbonat.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Magnesiumkarbonats werden dadurch kompliziert, daß es wasserhaltige Karbonate gibt, die je nach den äußeren Bedingungen stabil sind. Wenn man die Literatur durchsieht, so hat man zunächst den Eindruck, als wenn eine große Anzahl derartiger Hydrate, dazu eine Reihe von basischen Karbonaten existierte. Was zunächst die letzteren anbetrifft, so geht jedoch aus Röntgenstrahlen-Untersuchungen und aus den Löslichkeitsuntersuchungen von W. D. KLINE (1929) hervor, daß es sich dabei sehr wahrscheinlich um undefinierte Gemische von Hydroxyd und Karbonat handelt. Von den vielen beschriebenen Hydraten ist nach der systematischen Untersuchung von GJALDBÄK (1919) unter normalen Bedingungen nur das Trihydrat ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) beständig, das sich unterhalb etwa 5°C in Pentahydrat umwandelt. Für das wasserfreie Magnesiumkarbonat, also die Form, die in der Natur als Magnesit vorkommt, sind dagegen die Gleichgewichtsbedingungen mit einer wäßrigen Lösung noch unbekannt, und es fragt sich, ob sie überhaupt realisierbar sind.

Bei unseren Löslichkeitsversuchen haben wir uns in erster Linie auf das Trihydrat beschränkt. Für das Dolomitproblem ist es ja zunächst gleich, in welcher Form das Magnesiumkarbonat primär abgeschieden wird, da das Kristallwasser bei dem späteren Verfestigungsvorgang entfernt werden kann. Wie beim Kalziumkarbonat wird auch beim Magnesiumkarbonat die Löslichkeit durch Kohlensäure stark erhöht, weil durch Erhöhung der Wasserstoffionen-Konzentration die Konzentration der Karbonationen sehr stark herabgesetzt wird, so daß die Mg^{++} -Konzentration entsprechend steigen kann, um das Löslichkeitsprodukt $cMg^{++} \cdot cCO_3^{--} = L_{MgCO_3}$ zu erreichen. (Mit c bezeichnen wir die Konzentration des betreffenden Ions in G Mol/Liter.)

Senkt man den CO_2 -Druck und damit die H^+ -Konzentration sehr stark, so wird bei einem bestimmten Punkte die Konzentration der Hydroxylionen so groß, daß das Löslichkeitsprodukt des $Mg(OH)_2$ überschritten wird. In diesem Punkte sind $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ und $Mg(OH)_2$ nebeneinander als Bodenkörper beständig. Bei weiterer Herabsetzung der H^+ -Konzentration ist nur das Hydroxyd der stabile Bodenkörper.

Für reines Wasser sind diese Gleichgewichte durch die Arbeiten von GJALDBÄK und von KLINE (l. c.) genau untersucht worden. Gelegentlich unserer eigenen Versuche im Seewasser wiederholten wir zur Kontrolle diese Bestimmungen in destilliertem Wasser. Die Löslichkeit wurde bei allen Versuchen als Funktion der Wasserstoffionen-Konzentration ermittelt, aus der sich nach K. BUCH, H. W. HARVEY, H. WATTENBERG, ST. GRIPENBERG (1932) der Kohlensäuredruck berechnen läßt.

Versuche: 15 g käufliches reinstes Magnesiumkarbonat trihydrat wurden in einer Jenaer Gaswaschflasche mit Glasfrittenboden mit destilliertem Wasser bzw. Seewasser übergossen. Dann wurde im Thermostaten bei 25° ein lebhafter Strom von Kohlendioxyd durch den Frittenboden geleitet, so daß der Bodenkörper sich in ständiger lebhafter Mischung mit der Flüssigkeit befand. Nach etwa 4 Stunden war Sättigungsgleichgewicht eingetreten. Die Lösung wurde nun mit der Kohlensäure in ein ebenfalls im Thermostaten befindliches Elektrodengefäß gedrückt, in dem sich Chinhydrone befand. Das Potential wurde gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode gemessen. Nach der pH-Messung wurde die Lösung schnell durch ein Membranfilter filtriert und das gelöste Magnesiumkarbonat azidimetrisch bestimmt, wie es früher beim Kalziumkarbonat eingehend beschrieben wurde (l. c.).

Die Versuche unterhalb 1 atm CO_2 -Druck wurden in verschlossenen Jenaer Glasflaschen von 300 ccm Inhalt angestellt, die mit Bodenkörper und Lösung gefüllt in einem Thermostaten rotieren gelassen wurden. Durch einen doppelt durchbohrten Stopfen führten zwei Glasrohre mit Hähnen, um die Lösung unter Luftausschluß zur pH-Messung in die Chinhydronelektrode überführen zu können. Um die gesamte Löslichkeitskurve aufnehmen zu können, wurde der CO_2 -Druck dadurch Schritt für Schritt erniedrigt, daß nach jeder Bestimmung jeweils der Rest der Reaktionslösung mit destilliertem Wasser bzw. Seewasser wieder aufgefüllt wurde. Schließlich wurden geringe Mengen Magnesiumhydroxyd zugesetzt, die einen Teil der freien Kohlensäure unter Umwandlung in Karbonat banden und dadurch den CO_2 -Druck unter die Tension der Luft erniedrigten.

Gibt man soviel Hydroxyd hinzu, daß freies $\text{Mg}(\text{OH})_2$ neben $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ im Bodenkörper bleibt, so hat man die oben erwähnten Bedingungen des Umwandlungspunktes $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ geschaffen. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, ist es gleich, ob man reines Wasser, CO_2 -reiches Wasser oder eine Magnesiumkarbonatlösung verwendet. Immer stellt sich derselbe Endzustand ein.

Überschreitet man bei der pH-Messung einen Wert von $\text{pH} = 8$ wesentlich, so ist die Chinhydron-Elektrode nicht mehr zuverlässig¹⁾. Das pH muß entweder kolorimetrisch oder mit der Wasserstoff-Elektrode gemessen werden, wobei die letztere prinzipiell vorzuziehen ist. Ein Einleiten von Wasserstoff nach der Einstellung des Reaktionsgleichgewichts ist jedoch unmöglich, da mit dem Wasserstoff CO_2 entfernt und damit dauernd das Gleichgewicht gestört wird. Es mußte daher eine besondere Anordnung verwandt werden, die auch in anderen Fällen anwendbar ist, in denen das pH einer CO_2 -haltigen Lösung gemessen werden soll.

pH-Messung mit der Wasserstoff-Elektrode: Im Prinzip beruht die Methode darauf, daß die Luft vor dem Versuch durch Wasserstoff (oder eine Mischung von Wasserstoff und Kohlendioxyd) aus dem Reaktionsgefäß entfernt und dieses nach dem Versuch als H_2 -Elektrode verwendet wurde. Wie aus der Abbildung 1 ersichtlich ist, führen durch den 4fach durchbohrten Stopfen 1. ein Einleitungsrohr für H_2 , 2. ein Ableitungsrohr, 3. ein KCl-Agar-Heber als Elektrolytverbindung zur Kalomel-Elektrode, 4. eine platinierete Platin-Elektrode. Der Agar-Heber ist an seinen beiden Enden mit Gummikappe zum Schutz gegen die Thermostaten — bzw. Reaktionsflüssigkeit — geschützt. Die Gummikappe im Innern der Flasche kann vor der pH-Messung durch ein lose über das Rohr geschobenes Glasrohr abgestreift werden, indem der Heber im Gummistopfen nach oben gezogen wird.

In die Reaktionsflasche werden Bodenkörper und Lösungsmittel eingefüllt, der Stopfen aufgesetzt, und etwa eine Stunde Wasserstoff hindurchgeleitet. Dann werden die Hähne geschlossen, und die Flasche in den Thermostaten zum Rotieren eingesetzt. Nach Einstellung des Gleichgewichts werden die Schutzkappen des Agar-Hebers entfernt, das äußere Ende mit der Kalomel-Elektrode verbunden und das Potential gemessen, das mehrere Tage hindurch konstant bleibt.

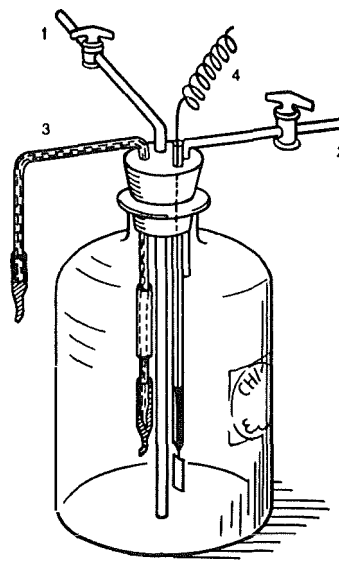


Abb. 1. (s. Text.)

¹⁾ Dies beruht bekanntlich auf der Reaktion des Hydrochinons mit den OH' -Ionen, wobei besonders bei schlecht gepufferten Lösungen das pH herabgesetzt wird und nicht konstant bleibt. Nach KOLTHOFF und BOSCH (1927) wird diese Reaktion durch die Eisenspuren katalysiert, die dem Chinhydron infolge der Herstellung aus Hydrochinon und Ferrisulfat anhaften. Das Chinhydron wurde daher nach VALEUR durch Mischen alkoholischer Lösungen von Chinon und Hydrochinon hergestellt. Mit einem solchen Präparat gelang es ohne Schwierigkeit, das pH bis etwa 8,5 mit einer Genauigkeit von 0,02 zu messen, wenn eine Durchfluß-Elektrode benutzt, und das Chinhydron mit der Lösung vorgespült wurde.

Das Löslichkeitsprodukt des $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ und des $Mg(OH)_2$.

Um zahlenmäßige Angaben darüber zu erhalten, wie stark das Seewasser unter natürlichen Bedingungen an Magnesiumkarbonat gesättigt ist, muß man dessen Löslichkeitsprodukt für Seewasser mit dem analytisch ermittelten Produkt $cMg^{++} \cdot cCO_3^{--}$ in situ vergleichen. Letzteres erhält man sehr leicht aus der Mg-Konzentration des Seewassers, die wegen der konstanten Zusammensetzung des Seesalzes einfach dem Chlorgehalt proportional ist ($cMg^{++} = 0.067 \cdot Cl$), und der Karbonationenkonzentration, welche nach K. BUCH und Mitarb. (l. c.) aus dem pH, der Titrationsalkalinität ($0.123 \cdot Cl$ Milliäquiv.) und der 2. Dissoziationskonstanten der Kohlensäure nach folgender Gleichung berechnet werden kann:

$$cCO_3^{--} = \frac{K_2' \cdot A}{aH^+ [1 + 2K_2' / (aH^+)]}$$

(A = Titrationsalkalinität,
 aH^+ = Wasserstoffionenkonzentration,
 K_2' = 2. Dissoziationskonst. der Kohlensäure).

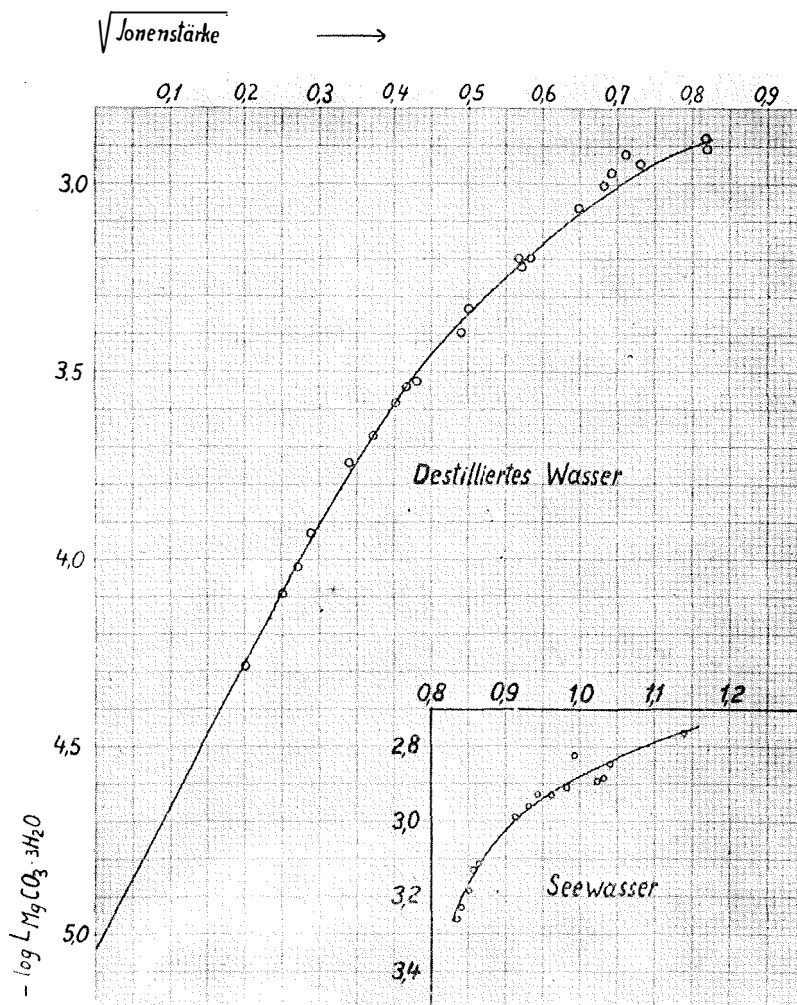


Abb. 2. Das Löslichkeitsprodukt des $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ in reinem Wasser und in Seewasser als Funktion der Wurzel aus der Ionenstärke.

Das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumkarbonats erhält man in ganz ähnlicher Weise, indem man cMg^{++} und cCO_3^{--} für die im Gleichgewicht mit festem Karbonat stehenden Lösungen unserer Löslichkeitsversuche errechnet. Da das Löslichkeitsprodukt vom Gesamtsalzgehalt der Lösung abhängig ist, der Salzgehalt des Seewassers aber durch das gelöste Karbonat beträchtlich erhöht wird, so müssen wir die erhaltenen Werte auf den Salzgehalt des angewendeten Seewassers extrapolieren. Dies geschieht wie üblich dadurch, daß wir den Logarithmus von $cMg^{++} \cdot cCO_3^{--}$ gegen die Wurzel aus der Ionenstärke (μ) auftragen (Abb. 2). Wir erhalten so:

$$\text{Löslichkeitsprodukt von } MgCO_3 \cdot 3H_2O \text{ (Seewasser)} = 3 \cdot 10^{-4}.$$

In ähnlicher Art erhalten wir das Löslichkeitsprodukt für unendliche Verdünnung, indem wir aus unseren Versuchen in destilliertem Wasser $cMg^{++} \cdot cCO_3^{--}$ berechnen und graphisch ermitteln, welchen Wert dies Produkt bei der Konzentration null annimmt (Abb. 2). Die Konstante K_2' wurde dabei für die verschiedenen Konzentrationen der neuen Tabelle von K. BUCH (1933) entnommen, in der K_2' für Salzgehalt von 0—36‰ und Temperaturen zwischen 0° und 30° aufgeführt ist. In guter Übereinstimmung mit GJALDBÄK und KLINE erhalten wir so:

$$\text{Löslichkeitsprodukt von } MgCO_3 \cdot 3H_2O \text{ (V} = \infty) = 1 \cdot 10^{-5}.$$

Tabelle 1. Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt von $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ in Seewasser (31,7‰ Salzgehalt) bei 25° C.

Nr.	Zeit (Stunden)	pH	$MgCO_3 \cdot 3H_2O \cdot 10^3$	$\Sigma cMg^{++} \cdot 10^3$	μ	$\log K_2'$	$cCO_3^{--} \cdot 10^3$	$cMg^{++} \cdot cCO_3^{--}$
1	5	7,03	217,7	266,4	1,31	-8,86	6,5	$1,7 \cdot 10^{-3}$
2	6	7,05	218,8	267,5	1,31	-8,86	6,5	1,7
3	70	7,36	142,9	191,6	1,07	-8,90	7,5	1,4
4	70	7,35	137,8	186,5	1,06	-8,90	7,1	1,3
5	70	7,36	133,5	182,2	1,05	-8,90	7,1	1,3
6	70	7,46	111,9	160,6	0,98	-8,91	7,4	1,2
7	70	7,52	107,6	156,3	0,97	-8,91	8,1	1,2
8	75	7,62	92,6	141,3	0,92	-8,92	8,5	1,2
9	75	7,74	79,6	128,3	0,88	-8,92	9,3	1,2
10	73	7,81	71,5	120,2	0,86	-8,93	9,4	1,1
11	75	7,90	61,8	110,5	0,84	-8,93	9,5	1,1
12	70	8,25	32,6	81,3	0,74	-8,94	9,5	0,8
13	73	8,35	28,7	77,4	0,73	-8,94	9,8	0,8
14	75	8,39	28,5	74,2	0,72	-8,95	9,4	0,7
15	75	8,46	21,6	70,3	0,71	-8,95	8,5	0,6
16	75	8,52	18,5	67,2	0,70	-8,96	8,3	0,6

Bem.: Die Versuche 1 und 2 wurden im CO_2 -Strom (1 atm) ausgeführt. Bei den Versuchen 12, 13 und 15 wurde das pH mit der H_2 -Elektrode gemessen (s. Text).

Tabelle 2. Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt von $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in destilliertem Wasser bei 25° C.

Nr.	Zeit (Stunden)	pH	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\times 10^3$	μ	$\log K_2'$	$c\text{CO}_3'' \cdot 10^3$	$c\text{Mg}'' \cdot c\text{CO}_3''$
1	6	7,07	219,6	0,67	-8,95	5,6	$1,2 \cdot 10^{-3}$
2	6	7,09	219,2	0,67	-8,95	5,9	1,3
3	5	7,09	218,8	0,67	-8,95	5,9	1,3
4	75	7,27	177,5	0,54	-9,01	6,3	1,1
5	60	7,36	168,6	0,51	-9,02	7,1	1,2
6	60	7,41	155,7	0,475	-9,04	6,9	1,1
7	65	7,41	150,4	0,46	-9,05	6,6	1,0
8	60	7,42	141,3	0,43	-9,07	6,0	0,85
9	60	7,58	110,7	0,34	-9,14	5,8	0,63
10	60	7,63	105,1	0,32	-9,16	5,8	0,60
11	75	7,64	105,8	0,32	-9,16	5,9	0,62
12	60	7,84	80,4	0,245	-9,24	5,9	0,47
13	72	7,80	77,8	0,24	-9,24	5,1	0,40
14	75	7,98	59,8	0,18	-9,33	4,9	0,30
15	60	8,02	57,7	0,175	-9,34	5,0	0,29
16	70	8,09	52,8	0,16	-9,37	5,0	0,26
17	70	8,16	45,9	0,14	-9,41	4,7	0,21
18	75	8,32	37,7	0,115	-9,46	4,8	0,18
19	60	8,53	27,0	0,082	-9,54	4,4	0,12
20	63	8,58	24,2	0,074	-9,57	4,1	0,098
21	70	8,71	20,2	0,062	-9,61	4,1	0,081
22	70	9,05	13,0	0,040	-9,71	4,1	0,052

Bem.: Die Versuche 1—3 wurden im CO_2 -Strom (1 atm) ausgeführt (s. Text).

Das Löslichkeitsprodukt steigt also im Seewasser auf das 30fache. Dies erscheint auf den ersten Blick überraschend, weil die Löslichkeitskurve für Seewasser unter der für reines Wasser liegt. Es ist jedoch zu bedenken, daß 1. die enorme Steigerung von K_2' im Seewasser die Konzentration der CO_3'' -Ionen bei gleichem pH gegenüber reinem Wasser bedeutend erhöht, und daß 2. die Mg-Salze starker Säuren im Seewasser zusätzliche Mg'' -Ionen liefern. Durch diese Vermehrung der CO_3'' und Mg'' -Ionen wird also die effektive Löslichkeit des Magnesiumkarbonats im Seewasser stärker herabgesetzt, als sie durch die Vergrößerung des Löslichkeitsprodukts erhöht wird.

In ähnlicher Weise können wir nun auch das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds aus den Versuchen der Tabelle 3 berechnen, wobei wir die OH -Ionenkonzentration aus dem pH und dem Ionenprodukt des Wassers ermitteln. Es ergibt sich so:

$$\text{Löslichkeitsprodukt von Mg(OH)}_2 \text{ (Seewasser)} = 5 \cdot 10^{-11}$$

während nach GJALDBÄK und KLINE für reines Wasser gilt:

$$\text{Löslichkeitsprodukt von Mg(OH)}_2 \text{ (v} = \infty) = 1 \cdot 10^{-11}.$$

Tabelle 3. Bestimmung des Übergangspunktes $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2$ für reines Wasser (Nr. 1–4) und Seewasser (Nr. 5–8).

Nr.	Lösungsmittel	Bodenkörper	pH	Millimol $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pro Liter
1	aq. dest.	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$ 1:1	9,92	3,85
2	aq. dest. mit CO_2 gesättigt	„ „ „	9,90	3,85
3	MgCO_3 -Lösung in aq. dest. (170 Millimol pro Liter)	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	9,92	3,80
4	aq. dest.	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	9,90	3,85
5	Seewasser	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$ 1:1	9,50	3,08
6	Seewasser ausgekocht	„ „ „	9,50	3,00
7	Seewasser mit 65 Millimol MgCO_3 /Liter	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	9,50	3,08
8	Seewasser	„	9,51	3,00

Bem.: Sämtliche pH-Messungen mit der H_2 -Elektrode.

Um nun zum eigentlichen Zweck dieser Berechnungen, der Ermittlung des Sättigungszustandes des Seewassers bezüglich Magnesiumkarbonat und Magnesiumhydroxyd zu kommen, geben wir in der folgenden kleinen Tabelle die Produkte $\text{cMg}'' \cdot \text{cCO}_3''$ und $\text{cMg}'' \cdot (\text{OH}')^2$ für natürliches Seewasser bei 25° und verschiedenem pH an:

Tabelle 4.

pH	$\text{cMg}'' \cdot 10^3$	$\text{cCO}_3'' \cdot 10^3$	cOH'	$\text{cMg}'' \cdot \text{cCO}_3''$	$\text{cMg}'' \cdot (\text{cOH}')^2$
8,00	53,5	0,22	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-14}$
8,50	53,5	0,50	$3 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-13}$
9,00	53,5	0,83	$1 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-12}$
9,50	53,5	1,05	$3 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-11}$
10,00	53,5	1,15	$1 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-10}$
Löslichkeitsprodukt $L_{\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} =$				$3 \cdot 10^{-4}$	
„ $L_{\text{Mg}(\text{OH})_2} =$					$5 \cdot 10^{-11}$

Das Produkt $\text{cMg}'' \cdot \text{cCO}_3''$ ist also im Seewasser immer erheblich kleiner als das Löslichkeitsprodukt, so daß das Meer unter natürlichen Bedingungen immer stark an $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ untersättigt ist. Auch bei weiterer Erhöhung des pH kann nie Magnesiumkarbonat ausfallen, weil bereits bei $\text{pH} = 9,5$ Magnesiumhydroxyd stabiler Bodenkörper wird (vgl. Tab. 3). Bei diesem pH etwa ist übrigens, wie aus der obigen Zusammenstellung hervorgeht, das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds in Seewasser von 35‰ Salz erreicht. Im offenen Meere wird zwar ein derartig hohes pH nie erreicht, aber in abgeschlossenen Lagunen mit starker Assimilationstätigkeit und hoher Temperatur kann das Wasser wohl so alkalisch werden. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß unter günstigen Bedingungen in flachen Meeresteilen Magnesiumhydroxyd ausfällt oder in früheren geologischen Zeiten ausgefallen ist, ohne daß wir grundsätzlich andere Verhältnisse als heute anzunehmen brauchen.

Aus der Tab. 4 geht hervor, daß man zu gänzlich falschen Vorstellungen über den Sättigungszustand kommen würde, wenn man z. B. das Löslichkeitsprodukt für reines Wasser zugrunde legen würde. Da dieses gleich $1 \cdot 10^{-5}$ ist, so würde man schon ein Wasser von $\text{pH} = 8$ für übersättigt an Magnesiumkarbonat halten.

Löslichkeit von $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und CaCO_3 in MgCl_2 -Lösungen.

Da in der Natur mit der Möglichkeit der Bildung von konzentrierten Magnesiumchloridlösungen zu rechnen ist, wurden im Anschluß an die Seewasserversuche einige Löslichkeitsbestimmungen in MgCl_2 -Lösungen verschiedener Konzentration ausgeführt. Wir vermuteten dabei, daß die Löslichkeit des CaCO_3 durch die Neutralsalzwirkung stark erhöht, die des $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aber dem Massenwirkungsgesetz folgend durch die Mg-Ionen stark herabgesetzt würde, so daß eine Angleichung der beiden Löslichkeiten stattfände. Die folgende Tabelle 5 gibt die Ergebnisse dieser Versuche wieder, wobei das pH nur als Näherungswert aufgefaßt werden darf, da der Salzfehler der Chinchidronelektrode für so hohe Salzkonzentrationen nicht bekannt ist.

Tabelle 5. Löslichkeit von $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und CaCO_3 in MgCl_2 -Lösungen.

Nr.	MgCl_2	Zeit (Stunden)	pH	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Millimol/Lit.	pH	CaCO_3 Millimol/Lit.	$\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{aq}$
1	0	70	8,6	24,2	8,0	0,5	1 : 50
2	3%	70	8,2	20,7	8,7	1,1	1 : 18
3	6%	75	8,0	20,8	8,6	1,6	1 : 12
4	12%	70	7,8	22,6	8,4	2,4	1 : 9
5	24%	75	7,5	26,8	8,1	3,7	1 : 7
6	0%	12	} bei 1 atm CO_2 -Druck	218,8	—	10,7	1 : 20
7	1%	10		154,9	—	24,0	1 : 6
8	25%	10		106,4	—	23,8	1 : 4

Es findet also tatsächlich eine starke Annäherung der Löslichkeiten statt, ohne daß jedoch unter irgendwelchen Bedingungen ein Schneiden der Löslichkeitskurven zu erwarten wäre. Beim Magnesiumkarbonat ist zwar anfangs der Einfluß der Mg-Ionen zu bemerken, doch überwiegt schon oberhalb etwa 6% MgCl_2 die löslichkeitssteigernde Wirkung der Neutralsalzkonzentration.

Über die Löslichkeit des wasserfreien Magnesiumkarbonats (Magnesit).

Die Angaben über die Löslichkeit des Magnesits sind sehr widerspruchsvoll, und man muß annehmen, daß ein Gleichgewicht mit der Lösung bisher nie erreicht worden ist. Aus den Versuchen von GJALDBÄK (l. c.), die durch unsere eigenen im wesentlichen bestätigt werden, geht sogar hervor, daß Gleichgewicht auch kaum erreicht werden kann, weil natürlicher wie künstlicher Magnesit derartig reaktionsträge sind, daß vorher Hydratisierung zu Tri- bzw. Pentahydrat eintritt, welche die stabilen Bodenkörper vorstellen. Man kann jedenfalls nicht, wie es bisweilen geschehen ist, auf Erreichung des Löslichkeitsgleichgewichts daraus schließen, daß das Potential (bei der pH-

Messung) oder die gelöste Menge über einige Stunden konstant bleibt. Wir konnten auch nach 60 Tagen noch keine Beendigung der Auflösung feststellen. Vielleicht ist bei höheren Temperaturen und Drucken schneller Gleichgewicht zu erhalten, da bei etwa 170° (im geschlossenen Rohr) aus Trihydrat und Wasser sich wasserfreies $MgCO_3$ bildet. Auch die Löslichkeitsangaben von BAER (1924) sind offenbar durch zu geringe Versuchsdauer entstellt, so daß die von ihm konstruierten Löslichkeitskurven für Magnesit und Kalzit, die sich bei einem CO_2 -Druck von etwa 0,002 schneiden, der brauchbaren experimentellen Unterlage entbehren. Damit dürften auch die sich auf diese Angaben stützenden Auffassungen von UDLUFT (1929) über eine mögliche Erklärung der Dolomitentstehung stark an Überzeugungskraft verlieren.

Um einen Einblick in die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Magnesit und Wasser zu bekommen, wurde reiner gepulverter Magnesit mit CO_2 -reichem Wasser bei 25° im Thermostaten rotieren gelassen und in bestimmten Abständen die gelöste Menge titrimetrisch bestimmt. Hierbei wurden gelöst:

nach 8 Tagen:	6,66	Millimol/Liter
„ 14 „	6,66	„
„ 30 „	14,60	„
„ 45 „	15,90	„
„ 60 „	18,10	„

Um auch von der übersättigten Seite an das Sättigungsgleichgewicht heranzukommen, wurden Lösungen von Magnesiumtrihydrat, die mit CO_2 gesättigt waren, in der gleichen Weise mit Magnesit behandelt. In zwei Versuchen änderte sich die gelöste Karbonatmenge wie folgt:

1. Anfangskonzentration:	107,7	Millimol/Liter
nach 14 Tagen:	92,2	„
2. Anfangskonzentration:	60,6	„
nach 14 Tagen:	60,9	„

Daraus würde folgen, daß die Löslichkeit erheblich unter der des Trihydrats liegt, welche bei 1 atm CO_2 -Druck etwa 220 Millimol/Liter beträgt. Der mit den letzten Versuchen eingeschlagene Weg scheint noch am ehesten geeignet zu sein, ohne allzu lange Versuchsdauer die Löslichkeit des Magnesits zwischen gewisse Werte einzugrenzen. Allerdings müßte parallel damit eine kristallographische, evtl. röntgenographische Untersuchung des ausgefallenen Bodenkörpers stattfinden.

II. Strontiumkarbonat.

Da die käuflichen Strontiumsalze immer mit Kalzium verunreinigt sind, wurde ein reines $SrCO_3$ -Präparat auf folgende Weise hergestellt:

100 g reinstes Strontiumchlorid des Handels wurde in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und mit wenig Ammonkarbonat ein kleiner Teil des Sr als Karbonat gefällt. In diesem Niederschlag ist wegen der schwereren Löslichkeit des $CaCO_3$ in kochendem Wasser ein großer Teil des Ca enthalten. Aus dem Filtrat von diesem Niederschlag wurde nun heiß mit einem Überschuß Ammonkarbonat das gesamte Sr als $SrCO_3$ ausgefällt, dieses abgesaugt, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion

ausgewaschen und in einer Porzellanschale mit konzentrierter Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand 6—10 mal mit 96%igem Alkohol durchgeknetet und jedes Mal trocken gesaugt, wobei das Ca als Nitrat in Lösung geht. Das reine $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ wird nun in Wasser gelöst und heiß mit Ammonkarbonat gefällt, das SrCO_3 ausgewaschen und mehrere Stunden auf 140° erhitzt, um Spuren Ammonsalze zu entfernen.

Zu den Löslichkeitsversuchen wurden je 15 g SrCO_3 mit 250 ccm destilliertem Wasser oder Seewasser, in das verschiedene Mengen CO_2 eingeleitet waren, bei 25° rotieren gelassen. Nach etwa 3 Tagen wurde das pH in der beim CaCO_3 früher (l. c.) genauer beschriebenen Weise gemessen und in einer filtrierten Portion das gelöste Karbonat titrimetrisch bestimmt.

In den beiden Tabellen 5 und 6 sind die Ergebnisse für destilliertes Wasser bzw. Seewasser aufgeführt. Bei den Versuchen 1 und 2 in Seewasser wurde reines Kohlendioxyd durch eine Suspension von SrCO_3 geleitet.

Tabelle 6. Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt von SrCO_3 in destilliertem Wasser bei 25°C .

Nr.	Zeit (Stunden)	pH	$\text{SrCO}_3 \cdot 10^3$	μ	$\log K_2'$	$c\text{CO}_3'' \cdot 10^3$	$c\text{Sr}'' \cdot c\text{CO}_3''$
1	70	5,70	6,80	0,021	− 9,82	0,001	$6,9 \cdot 10^{-9}$
2	70	5,80	5,03	0,015	− 9,87	0,00085	4,3
3	73	5,91	3,75	0,011	− 9,91	0,00075	2,8
4	75	6,11	2,72	0,0083	− 9,95	0,00080	2,1
5	75	6,35	1,86	0,0057	− 10,00	0,00083	1,5
6	80	6,43	1,63	0,0050	− 10,01	0,00085	1,4
7	80	7,33	0,51	0,0015	− 10,15	0,0015	0,85

Tabelle 7. Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt von SrCO_3 in Seewasser (31,7‰ Salzgehalt) bei 25°C .

Nr.	Zeit (Stunden)	pH	$\text{SrCO}_3 \cdot 10^3$	μ	$\log K_2'$	$c\text{CO}_3'' \cdot 10^3$	$c\text{Sr}'' \cdot c\text{CO}_3''$
1	12	5,97	15,3	0,69	8,95	0,032	$4,9 \cdot 10^{-7}$
2	24	5,97	15,3	0,69	8,95	0,032	4,9
3	80	6,34	11,0	0,67	8,95	0,054	5,9
4	75	6,57	7,65	0,66	8,96	0,062	4,8
5	75	6,73	5,45	0,66	8,96	0,065	3,5
6	75	6,91	4,05	0,65	8,96	0,072	3,0
7	75	7,36	1,50	0,64	8,96	0,072	1,1

Um das Löslichkeitsprodukt des SrCO_3 für unendliche Verdünnung zu erhalten, wurde wieder $\log c\text{Sr}'' \cdot c\text{CO}_3''$ gegen $1/\mu$ aufgetragen (Abb. 3), wobei $c\text{CO}_3''$ in derselben Weise wie beim Magnesiumkarbonat berechnet wurde. Die Kurve schneidet die Achse $\mu = 0$ bei $\log L_{\text{SrCO}_3} = -9,5$, d. h. das Löslichkeitsprodukt des Strontiumkarbonats für unendliche Verdünnung ergibt sich zu $L_{\text{SrCO}_3} = 3 \cdot 10^{-10}$. Ein Vergleich mit den sehr ab-

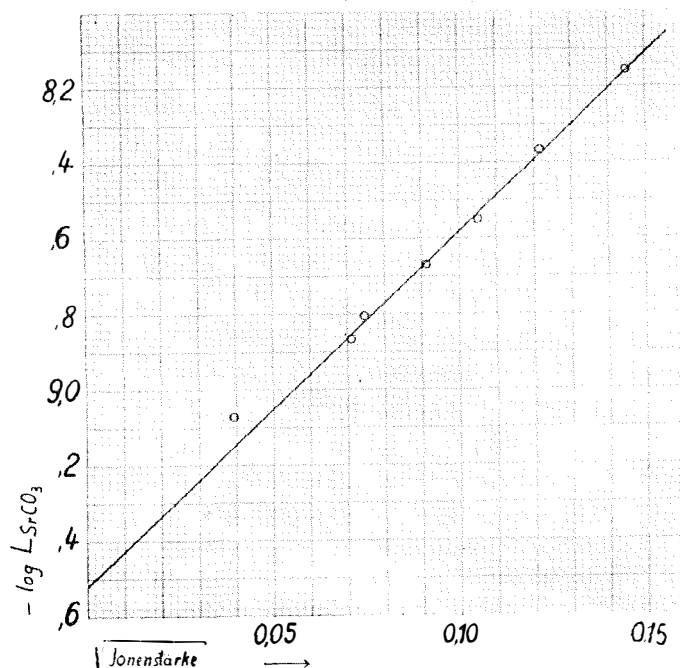


Abb. 3. Das Löslichkeitsprodukt des SrCO_3 in reinem Wasser als Funktion der Wurzel aus der Ionenstärke.

weichenden bisher vorliegenden Angaben ist von wenig Wert, weil vielfach keine genügende Rücksicht auf den Einfluß des CO_2 -Druckes genommen ist. Mit den aus der Leitfähigkeit ermittelten Werten ist ein Vergleich deshalb schlecht möglich, weil die Erdalkalikarbonate in CO_2 -frei gemachtem Wasser beträchtlicher Hydrolyse unterliegen. Die nach einer an sich einwandfreien Methode gewonnenen Daten von McCoy und Smith (1911) sind viel zu hoch ($L_{\text{SrCO}_3} = 1,6 \cdot 10^{-9}$ bei 25°), weil nicht auf unendliche Verdünnung extrapoliert wurde, sondern aus den bei 0,05—1 atm CO_2 -Druck erhaltenen Werten unmittelbar das Löslichkeitsprodukt berechnet wurde. Da nur dieses angegeben ist, nicht aber die Versuchsergebnisse, so können wir auch keine Umrechnung auf $V = \infty$ vornehmen.

Beim Seewasser kann in diesem Fall auf die Berücksichtigung des Einflusses des gelösten SrCO_3 auf die Ionenstärke verzichtet werden, da er bei der geringen Löslichkeit nicht ins Gewicht fällt. Wie beim CaCO_3 bilden wir daher einfach das Mittel aus den errechneten Werten. Man erhält so: $L_{\text{SrCO}_3}(\text{Seewasser}) = 5 \cdot 10^{-7}$, also eine Steigerung auf über das Tausendfache gegenüber dem thermodynamischen Wert.

Um nun das Löslichkeitsprodukt mit dem im Meere vorhandenen Werte für $c_{\text{Sr}} \cdot c_{\text{CO}_3}$ vergleichen zu können, benötigen wir die Strontiumkonzentration im natürlichen Seewasser. Diese ist von W. NOLL auf spektroskopischem Wege zu 0,006 g/Liter gefunden worden. Von THOMPSON und ROBINSON (1932) wird ein höherer Wert (0,013 g/L) angegeben, der ebenfalls nach einer spektroskopischen Methode erhalten wurde und mit dem Wert von DESGREZ und MEUNIER (1926)

übereinstimmt. Rechnen wir mit einem Mittelwert von 0,01 g/Liter oder $0,11 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter, so erhalten wir bei einem pH=8 für $c_{\text{Sr}^{2+}} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,11 \cdot 10^{-3} \cdot 0,22 \cdot 10^{-3} = 0,24 \cdot 10^{-7}$, während $L_{\text{SrCO}_3} = 5 \cdot 10^{-7}$ beträgt. Das Meerwasser ist demnach sehr stark untersättigt in Bezug auf Strontiumkarbonat. Auch beim Strontiumkarbonat würde man also bei Verwendung des für reines Wasser geltenden Löslichkeitsprodukts ($3 \cdot 10^{-10}$) zu vollkommen falschen Schlüssen über den Sättigungszustand des Meeres hinsichtlich SrCO_3 gekommen sein.

Zusammenfassung.

Es wird die Löslichkeit von $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und von SrCO_3 in reinem Wasser und in Seewasser in Gegenwart von Kohlendioxyd als Funktion des pH bestimmt. Ferner wird der Umwandlungspunkt von Magnesiumkarbonat in Magnesiumhydroxyd im Gleichgewicht mit ihren Lösungen ermittelt. Durch Extrapolation der gefundenen Löslichkeitsprodukte auf die Ionenstärke Null werden die für unendliche Verdünnung geltenden Löslichkeitsprodukte erhalten. In der folgenden kleinen Tabelle sind diese Aktivitätsprodukte den Löslichkeitsprodukten im Seewasser bei 25° gegenüber gestellt. Zum Vergleich ist das in einer früheren Arbeit bestimmte L_{CaCO_3} mit aufgeführt.

Löslichkeitsprodukte (25°)	$v = \infty$	Seewasser 35‰ Salz
L_{SrCO_3}	$0,3 \cdot 10^{-9}$	$500 \cdot 10^{-9}$
L_{CaCO_3}	$0,5 \cdot 10^{-8}$	$50 \cdot 10^{-8}$
$L_{\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
$L_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$

Durch Vergleich mit den im Seewasser in situ vorhandenen Konzentrationen an Mg^{2+} und CO_3^{2-} ergibt sich eine starke Untersättigung an $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, so daß eine Ausscheidung dieser Verbindung im Austausch gegen festes CaCO_3 unmöglich ist, um so mehr, als die Oberschichten des Meeres an CaCO_3 übersättigt sind. Dagegen kommt eine Ausfällung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in Frage, wenn das pH des Seewassers über 9 steigt.

Die enorme Steigerung der Löslichkeit des SrCO_3 bietet eine Erklärungsmöglichkeit für die Anreicherung des Strontiums im Seewasser.

Literaturverzeichnis.

1. BÄR, O. (1924), Versuch einer Lösung des Dolomitproblems auf phasentheoretischer Grundlage, Diss. Frankfurt a/M.
2. BUCH, K., H. W. HARVEY, H. WATTENBERG und ST. GRIPENBERG (1932), Über das Kohlensäuresystem im Meerwasser. Rapp. et Proc. Verb. Conseil Internat. Bd. 79, S. 1—70.
3. BUCH, K. (1933), Der Borsäuregehalt des Meerwassers und seine Bedeutung bei der Berechnung des Kohlensäuresystems im Meerwasser, *ibid.* Bd. 85, S. 71—75.
4. DESGREZ, A. und J. MEUNIER (1926), Recherche et dosage du strontium dans l'eau de mer. C. R. Bd. 183, S. 689.
5. GJALDBÄK, J. K. (1919), Undersøgelser over de Faktorer, som bestemmer Jordbundens Reaktion. III. Magnesium-Karbonatets forskellige Former og om Reaktionen af Vædske, som er mættet dermed. Den. Kgl. Veterinär- og Landbohøjskolas Aarskrift. S. 245—296.
6. GMELIN, Handbuch der anorganischen Chemie Nr. 29. Strontium (1931).
7. KLINE, W. D. (1929), The Solubility of Magnesium Carbonate (Nesquehonite) in Water at 25° and Pressures of Carbon Dioxide up to One Atmosphere. Journ. Am. Chem. Soc. Bd. 51, S. 2093 to 2097.
8. MÄGDEFRAU, K. (1933), Über die Ca- und Mg-Ablagerung bei den Corallinaceen des Golfs von Neapel. Flora N. F. Bd. 28, S. 50—57.
9. MCCOY, H. N. und H. J. SMITH (1911), Equilibrium between alkali-earth carbonates, carbon dioxide and water. J. Am. chem. Soc., Bd. 33, S. 473.
10. NOLL, W. (1934), Geochemie des Strontiums. Chemie der Erde, Bd. 8, S. 507—600.
11. UDLUFT, H. (1929), Die Genesis der flächenhaft verbreiteten Dolomite des mitteldevonischen Massenkalkes, usw. Jahrbuch d. Pr. Geol. Landesanstalt, Bd. 50, S. 396—436.
12. WATTENBERG, H. (1933), Kalziumkarbonat- und Kohlensäuregehalt des Meerwassers. Wiss. Ergebnisse der Meteorexpl. 1925—27. Bd. VIII.
13. WATTENBERG, H. und E. TIMMERMANN (1936), Über die Sättigung des Seewassers an CaCO_3 und die anorganogene Bildung von Kalksedimenten. Annalen der Hydrographie usw. Bd. 64, S. 23—31.