

Einige Beobachtungen über Herstellung und Stabilität übersättigter Lösungen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$

VON ERICH THILO UND WOLFGANG GESSNER

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird die Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Wasser und in Lösungen von NaCl , NaNO_3 und KCl bestimmt und gezeigt, daß man metastabile Lösungen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ leicht durch Reaktion der entsprechenden Ca-Salze mit NaOH bzw. KOH in der Lösung erhält. Die Grenze zwischen dem labilen und metastabilen Gebiet in den genannten Salzlösungen liegt (in mMol/l) bei 26,9 in NaCl -, bei 26,4 in NaNO_3 - und bei 24,7 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in KCl -Lösung. Die zunächst auch bei Reaktion von CaBr_2 mit Ag_2O entstehenden übersättigten Lösungen sind labil.

Bei unseren Untersuchungen über die Hydratation der Zementminerale $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ und Ca_3SiO_5 , im besonderen über ihre Umwandlung in die die Erhärtung des Zementes bewirkenden „tobermoritähnlichen Phasen“



kommen wir immer mehr zu der Ansicht, daß dabei übersättigte Lösungen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eine wesentliche, vielleicht eine ausschlaggebende Rolle spielen, zumal auch NACKEN und MOSEBACH¹⁾ fanden, daß die Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei Gegenwart von festem Ca_3SiO_5 erheblich höher liegt als unter sonst gleichen Bedingungen ohne Gegenwart von Ca_3SiO_5 .

Zur experimentellen Klärung der dabei auftretenden Fragen mußten wir unsere Kenntnisse über die Möglichkeit zur präparativen Herstellung und die Eigenschaften solcher übersättigter Kalklösungen zunächst erweitern und vertiefen. Dabei haben sich einige Beobachtungen ergeben, die vielleicht ein allgemeineres Interesse beanspruchen. Über sie wird im folgenden berichtet.

A. Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Wasser

Die Angaben in der Literatur über die Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in reinem Wasser schwanken innerhalb weiter Grenzen von 19,7 bis 25,8 mMol

¹⁾ R. NACKEN u. R. MOSEBACH, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 169 (1935).

$\text{Ca}(\text{OH})_2/1 \text{H}_2\text{O}$, bezogen auf eine Temperatur von 22 °C. Wie BASSET²⁾ zeigte und NACKEN und MOSEBACH¹⁾ bestätigten, ist dies im wesentlichen auf die unterschiedliche Größe der jeweils verwendeten Kristallite zurückzuführen. So finden NACKEN und MOSEBACH als Löslichkeit bei 20 °C bei Verwendung von feinteiligem, frisch geglühtem Kalkspat eine Löslichkeit von 23,7 mMol/l. Nach Altern und Rekristallisation des Bodenkörpers sank die Löslichkeit auf 21,6 mMol/l bei 20 °C. Wurde der Bodenkörper mit Glaskugeln geschüttelt, dann ergab sich eine Löslichkeit von 26,7 mMol/l bei 16 °C (das entspricht 25,8 mMol/l bei 22 °C). Außerdem beobachteten NACKEN und MOSEBACH, daß aus Mischungen von CaO und Tricalciumsilikat SiO_2 -freie Lösungen mit 24,8 bis 25,0 mMol $\text{Ca}(\text{OH})_2/1 \text{H}_2\text{O}$ entstehen, was sie darauf zurückführen, daß das aus dem Ca_3SiO_5 mit Wasser entstehende $\text{Ca}(\text{OH})_2$ besonders feinteilig ist.

Um für unsere Versuche einen eindeutigen Ausgangspunkt zu haben, bestimmten wir zunächst erneut die Löslichkeit in reinem Wasser von über Silicagel getrocknetem „feinteiligem“ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das durch Brennen von reinem gefälltem CaCO_3 und Löschen des gebildeten CaO mit CO_2 -freiem Wasser hergestellt worden war und zum weitaus größten Teil aus Teilchen mit Korndurchmessern zwischen 1 und 10 μ bestand. Von diesen Präparaten wurden jeweils 500 mg mit 100 cm³ CO_2 -freiem Wasser in Polyäthylenflaschen bei Zimmertemperatur von ~ 22 °C teils stengelassen, teils auf der Maschine geschüttelt. In beiden Fällen hatte sich in optisch leerer Lösung (TYNDALL-Effekt negativ) das Gleichgewicht nach 6 Wochen eingestellt und ergab eine alkalimetrisch bestimmte Löslichkeit von

$$19,3 \text{ mMol } (\text{CaOH})_2/1 \text{H}_2\text{O}$$

bei 22 °C. Dieser Wert kommt den Angaben von JONES³⁾ (19,7), JOHNSTON und GROVE⁴⁾ (20,1), LEA und BESSEY⁵⁾ (20,4) und BASSET²⁾ (20,5) nahe. Die Werte sind aus den für 25 °C angegebenen Löslichkeiten (19,3³⁾; 19,7⁴⁾; 20,0⁵⁾; 20,1²⁾) auf Grund des negativen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ interpoliert. Daß der jetzt gefundene Wert niedriger als alle früheren Angaben liegt, beruht wahrscheinlich auf der Art der Präparation des für die Versuche verwendeten $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nähere Untersuchungen über diese Frage haben wir aber nicht angestellt.

²⁾ H. BASSET, J. chem. Soc. (London) **1934**, 1270.

³⁾ F. E. JONES, Trans. Faraday Soc. **35**, 1484 (1939).

⁴⁾ J. JOHNSTON u. C. GROVE, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3976 (1931).

⁵⁾ F. M. LEA u. G. E. BESSEY, J. chem. Soc. (London) **1937**, 1612.

B. Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in wäßrigen Lösungen von NaCl

Im Hinblick darauf, daß sich nach einem schon von OSTWALD⁶⁾ angegebenen Prinzip übersättigte Lösungen im allgemeinen herstellen

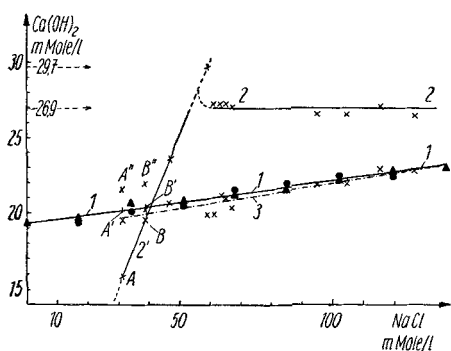


Abb. 1. Löslichkeit und Überlöslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in wäßrigen Lösungen von NaCl bis zu einer Konzentration von 100 mMol NaCl/l .

- 1 —▲▲ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$, 3 Wochen geschüttelt (mit Ausnahme des Wertes für reines Wasser — 6 Wochen geschüttelt)
 ●● 3 Wochen gestanden
 2 — — × × $\text{CaCl}_2 + 2 \text{NaOH}$, 3 Wochen gestanden
 3 — — × × $\text{CaCl}_2 + 2 \text{NaOH} + \text{feinteiliges } \text{Ca}(\text{OH})_2$, 7 Wochen gestanden

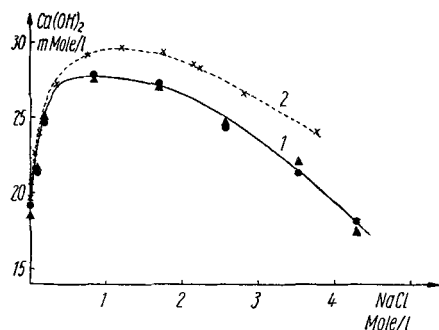


Abb. 2. Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in wäßrigen Lösungen von NaCl bis zu einer Konzentration von 4,5 Mol NaCl/l .

- 1 —▲▲ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$, 3 Wochen geschüttelt
 ●● $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$, 6 Wochen geschüttelt
 2 — — × × Angaben von JOHNSTON⁴⁾

lassen, indem man den zu untersuchenden Stoff in der betreffenden Lösung erzeugt⁷⁾ — im vorliegenden Fall das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z. B. durch Reaktion äquivalenter Mengen von CaCl_2 und NaOH in der Lösung —, war es zunächst notwendig, die Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in NaCl -Lösungen verschiedener Konzentration zu bestimmen. Die Resultate sind in Abb. 1 (Kurve 1) und — mit anderem Maßstab — in Abb. 2 als mMol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro Liter in Lösungen von NaCl verschiedener Konzentration angegeben.

Es zeigte sich, daß sich die Gleichgewichtskonzentrationen — unabhängig davon, ob die Präparate ruhig standen oder geschüttelt wurden — schon nach 3 Wochen einstellten und daß die Löslichkeiten des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit zunehmender Konzentration der Lösungen an NaCl zunächst schnell bis zu einem Maximum bei 0,8–1 Mol NaCl/l zunehmen und dann langsamer wieder abfallen bis zu einem Wert, der bei 4 bis 5 Mol NaCl/l tiefer

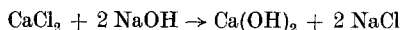
⁶⁾ W. OSTWALD, Grundriß der allgemeinen Chemie, 5. Aufl., Dresden u. Leipzig 1917, S. 359.

⁷⁾ Die Herstellung übersättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen durch Abkühlen heiß gesättigter Lösungen kommt wegen des negativen Temperaturkoeffizienten der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Löslichkeit nicht in Frage.

liegt als die Löslichkeit in reinem Wasser (Abb. 2). Ähnliche Ergebnisse hatten 1931 JOHNSTON und GROVE⁴⁾ gefunden, nur liegen ihre Werte wieder durchweg höher als die von uns beobachteten.

C. Übersättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -NaCl-Lösungen

Bei den folgenden Versuchen wurden verschieden konzentrierte Lösungen von CaCl_2 mit den jeweils äquivalenten Mengen von NaOH-Lösung, in summa stets 100 cm³, in Glasmeßkolben miteinander gemischt und stehengelassen. Dabei bilden sich gemäß



NaCl-haltige $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen verschiedenen Charakters. Folgende Beobachtungen wurden gemacht:

a) Enthalten die Gemische mehr als 45 mMol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und damit mehr als 90 mMol NaCl pro Liter, so bilden sich entweder sofort oder nach kurzer Zeit Niederschläge von festem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ schwankender Korngröße.

b) Lösungen, die bis zu 29,7 mMol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und entsprechend 59,4 mMol NaCl pro l enthalten (Abb. 1, Kurve 2'), bleiben klar.

c) Aus Lösungen, die zwischen 29,7 und 45 mMol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro l enthalten, bilden sich an den Gefäßwänden sehr langsam wenige große Kristalle von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, deren Wachstum aber nach einigen Tagen zum Stillstand kommt.

Die Abhängigkeit der Zeit, die vom Augenblick der Vermischung an bis zur Bildung dieser Niederschläge verstreicht, von der Gesamtmenge an gebildetem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist in Tab. 1 und Abb. 3 wieder gegeben.

Analysiert man die Filtrate von den Niederschlägen und die über den nicht weiter wachsenden großen Kristallen stehenden Lösungen, so ergibt sich (Abb. 1, Kurve 2), daß ihr Gehalt an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ praktisch konstant und unabhängig vom NaCl-Gehalt

26,9 mMol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Lösung/l

bei 22 °C beträgt. Die so entstandenen Lösungen, die in bezug auf diejenigen, die aus feinteiligem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit NaCl-Lösungen gewonnen werden, übersättigt sind, sind nach der Definition von OSTWALD⁶⁾ metastabil und ohne Zugabe von

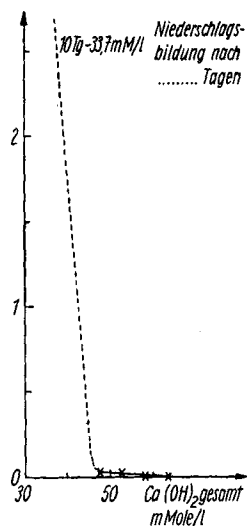


Abb. 3. Zeitabhängigkeit des Beginns der Niederschlagsbildung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das in Lösungen von CaCl_2 durch Zusatz von NaOH erzeugt wurde, von der Gesamtmenge an gebildetem $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Tabelle 1
Beständigkeit der übersättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen

gesamtes ent- standenes $\text{Ca}(\text{OH})_2$		äquivalentes NaCl		Kristall- bzw. Niederschlagsbildung
mg	mMole	mg	mMole	
100 ml	l	100 ml	l	
118	15,9	186,2	31,8	—
175	23,6	276,1	47,2	—
220	29,7	347,1	59,4	—
236	31,9	372,4	63,7	nach 10 Tagen
250	33,7	394,4	67,5	nach 10 Tagen
354	47,8	558,5	95,6	nach 30 Minuten
390	52,6	615,3	105,2	nach 30 Minuten
430	58,0	678,4	116,1	sofort
472	63,7	744,7	127,4	sofort

festem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ beliebig lange beständig. Wird aber zu diesen metastabil übersättigten Lösungen feinteiliges festes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zugegeben, so geht die Übersättigung langsam zurück; nach 3 Wochen etwa bis zur Hälfte, und nach 7 Wochen ist die normale Sättigungsgrenze erreicht (Abb. 1, Kurve 3).

Auch im Fall der NaCl-haltigen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen treten somit 3 Typen von Lösungen auf; labile, aus denen sich bei hohen Übersättigungen sofort oder nach kurzer Zeit festes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ausscheidet, metastabile, die auch über einigen großen Kristallen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ klar bleiben, aber auf Zugaben von feinteiligem Bodenkörper bis zur stabilen Sättigungsgrenze auskristallisieren, und die normalen stabilen gesättigten Lösungen, die mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht stehen.

Merkwürdig ist das Verhalten von aus CaCl_2 und NaOH hergestellten Lösungen, die weniger $\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthalten als der normalen Sättigung in einer an NaCl gleich konzentrierten Lösung entspricht (Punkt A und B in Abb. 1, Kurve 2'). Läßt man diese mit feinteiligem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stehen, so nehmen sie innerhalb von ~ 4 Wochen zunächst mehr $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus dem Bodenkörper auf (Punkt A'' und B'' in Abb. 1) als der normalen Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in einer gleich konzentrierten NaCl-Lösung entspricht (Punkt A' und B'). Aber nach etwa 7 Wochen stellt sich die Gleichgewichtslöslichkeit unter Ausscheiden des überschüssig gelösten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ein. Die zunächst zu beobachtende Überlöslichkeit in solchen Lösungen beruht wohl darauf, daß auch das feinteilige $\text{Ca}(\text{OH})_2$ noch extrem feine Partikeln enthält, die zwar bei Behandeln mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -freier Lösung aufgebraucht werden, bevor die Sättigung erreicht ist,

aber in einer schon vorgegebenen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung zunächst doch noch eine zeitweilige Übersättigung hervorrufen können. Dementsprechend ruft auch ein $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Präparat, das schon einmal eine solche zeitweilig übersättigte Lösung hervorrief oder vorher mit Wasser ausgewaschen wurde, bei einer zweiten Behandlung mit einer schon fast gesättigten Lösung keine solche Übersättigung hervor, sondern wird nur bis zum Erreichen der normalen Sättigung aufgenommen.

D. Übersättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - NaNO_3 - und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - KCl -Lösungen

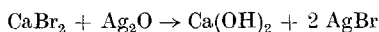
Ganz analoge Verhältnisse wie im Fall der Herstellung übersättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - NaCl -Lösungen zeigen sich auch bei der Herstellung solcher Lösungen aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH}$ und aus $\text{CaCl}_2 + \text{KOH}$. Nur liegen die Grenzen der metastabilen Lösungen – wie Tab. 2 zeigt – zum Teil ein wenig anders.

Tabelle 2
Metastabile Grenze der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Überlöslichkeit

im System	mMole $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{l}$	Salz-Gehalte	mMole/l
$\text{CaCl}_2 + 2 \text{NaOH}$	26,9	59,4—90	NaCl
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NaOH}$	26,4	59,4—90	NaNO_3
$\text{CaCl}_2 + 2 \text{KOH}$	24,7	53,7—80	KCl

E. Versuche zur Herstellung Zusatzsalzfreier übersättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen

Um zu sehen, ob auch metastabile übersättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen zu erhalten sind, bei deren Bildung kein oder zumindest nur in sehr geringen Mengen zusätzliches Salz entsteht, wurde versucht, ob auch bei der Bildung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durch Reaktion zwischen Calciumbromid und Silberoxyd gemäß



übersättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen entstehen, in denen neben gelöstem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nur festes AgBr vorliegen kann. Es zeigte sich, daß auch hier Übersättigungen auftreten, aber in diesen Systemen sind die primär auftretenden Übersättigungen nur gering und um so geringer, je höher die eingesetzte CaBr_2 -Konzentration und damit die zu erwartende Übersättigung ist. Außerdem sind aber alle so hergestellten übersättigten Lösungen labil und scheiden nach spätestens 4 Tagen das gesamte überschüssig gelöste $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus.

Dieser kurz gefaßte Bericht hat die Diplomarbeit von Herrn GESSNER zur Grundlage (Berlin 1960), in der sich alle Einzelheiten über die Versuchsdurchführung und die ermittelten Einzeldaten befinden.

Berlin-Adlershof, Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1960.